Über das chemische Verhalten von wasserfreiem Pyrophyllit

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich - Wilhelms - Universität zu Berlin

von

Ulrich Schwarz

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 1939

Tag der Promotion: [redacted]
15. November 1939

N 72

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Referenten: Prof. E. Thilo
Prof. E. Tiede

Inhaltsverzeichnis

Seite

Einleitung 1

A. Die Reaktionen des wasserfreien Pyrophyllits mit MgO . 1
1. Das Ausgangsmaterial 1
2. Herstellung der Präparate und Untersuchungsmethode. 2
3. Die Reaktion des $P\bar{y}$ mit 5 Mol MgO 2
4. Die Reaktion des $P\bar{y}$ mit 10 Mol MgO 4
5. Die Reaktion des $P\bar{y}$ mit 1 Mol MgO 4
6. Die Umsetzung des Mullits mit 10 Mol MgO 5
7. Versuch zur Umsetzung des Andalusits mit 10 Mol MgO 6
8. Die Reaktion des Kordierits mit 10 Mol MgO 6
9. Zusammenfassung der Versuchsergebnisse der Umsetzung des $P\bar{y}$ mit MgO . . . 7

B. Die Reaktion des wasserfreien Pyrophyllits mit CuO . . 10
1. Röntgenographische Untersuchung 10
2. Behandlung mit Natronlauge 11

C. Die Reaktion des wasserfreien Pyrophyllits mit $CoCl_2$. 12
1. Untersuchungsmethode 12
2. Versuchsergebnisse 13
a) Reaktionsverlauf bis 870° 13
b) Reaktionsverlauf von 920° an 18
3. Zusammenfassung der Versuchsergebnisse der Reaktion $P\bar{y}$ + $CoCl_2$ 20
a) Röntgenographische Untersuchung 20
b) Chemisches Verhalten der hergestellten Präparate 21

D. Die Reaktion des wasserfreien Pyrophyllits mit $MgCl_2$. 23

E. Überblick und theoretische Überlegungen 25

Schrifttumsverzeichnis 31

Einleitung

In früheren Untersuchungen über den Pyrophyllit $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$ gelang es E. Thilo und H. Schünemann (1) +), mit Hilfe von Röntgenaufnahmen die Existenz von "wasserfreiem Pyrophyllit" $Al_2(Si_4O_{10})O$ zu beweisen und die Produkte der Umsetzungen des natürlichen Pyrophyllits mit Magnesiumchlorid und Kobaltchlorid aufzuklären. Es zeigte sich, daß aus natürlichem, also wasserhaltem Pyrophyllit, mit Magnesiumchlorid nach der Gleichung:

$$2\ Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2 + 2\ MgCl_2 = Mg_2Al_4(Si_5O_{18}) + 3SiO_2 + 4HCl$$

Kordierit und Siliziumdioxyd, mit Kobaltchlorid nach der Gleichung:

$$Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2 + CoCl_2 = CoAl_2O_4 + 4\ SiO_2 + 2\ HCl$$

aber Kobaltspinell und Siliziumdioxyd entstehen.

Früher hatte E. Thilo (2) u.a. die Reaktionen des natürlichen Pyrophyllits mit Magnesiumchlorid und Magnesiumoxyd rein chemisch untersucht. Die Reaktionen zwischen Pyrophyllit und Magnesiumoxyd führten zu zum Teil in Salzsäure leicht löslichen Produkten, deren Natur sicherlich von anderer Art als die der Umsetzungsprodukte des Pyrophyllits mit Magnesiumchlorid war. Da nun bei den Versuchen mit natürlichem Pyrophyllit sekundäre Reaktionen durch das im Pyrophyllit enthaltene Wasser auftreten und da außerdem durch die Versuche von E. Thilo und H. Schünemann (1) gezeigt war, daß unter gleichen Bedingungen die Reaktionen mit Magnesiumchlorid und Kobaltchlorid zu grundsätzlich verschiedenen Reaktionsprodukten führen, sollten nun an einheitlichem Material unter vergleichbaren Bedingungen die offenstehenden Fragen neu bearbeitet werden. Der, wie früher gezeigt wurde (1), bis 1180° stabile $P\bar{y}$ ++), der aus dem natürlichen Pyrophyllit beim Erhitzen von 400° an entsteht, bildete das Ausgangsmaterial für die hier beschriebenen Untersuchungen. Es wurde das Verhalten des $P\bar{y}$ gegenüber MgO und CuO einerseits und gegenüber $CoCl_2$ und $MgCl_2$ andererseits untersucht.

A. Die Reaktion des $P\bar{y}$ mit MgO

1. Das Ausgangsmaterial

Der für die Untersuchung benutzte $P\bar{y}$ wurde aus dem früher schon von E. Thilo (2) verwendeten, gereinigten Pyrophyllit durch Glühen bei 800° bis zur Gewichtskonstanz hergestellt. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung: SiO_2 = 70,25 % und Al_2O_3

+) Die in Klammern (.) gesetzten Zahlen beziehen sich auf das Schrifttumsverzeichnis am Schluß der Arbeit.

++) Der wasserfreie Pyrophyllit wird im folgenden stets mit $P\bar{y}$ abgekürzt.

= 29,72 % = 99,97 %. Die für $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ berechneten Werte sind: SiO_2 = 70,21 % und Al_2O_3 = 29,79 %. Die gefundenen Werte entsprechen einem Molverhältnis von 4,00 SiO_2 : 0,997 Al_2O_3.

2. Herstellung der Präparate und Untersuchungsmethode

Der Py wurde nach folgendem Verfahren mit MgO zur Reaktion gebracht: etwa 0,7 - 1 g durch Gaze gesiebter Py wurden mit dem MgO, das zu diesem Zweck aus Magnesiumkarbonat durch Glühen dargestellt war, im molaren Verhältnis 1 : 5, 1 : 10 und 1 : 1 in der Achatreibschale gut vermischt, mit dem Pistill fest in einen Rosetiegel gepreßt und bei 930° bzw. 1080° im elektrischen Ofen geglüht. Nach jeweils einer Stunde wurde das Reaktionsgut von neuem verrieben, wieder geglüht und so fort. Die nach einigen Stunden schwach gebackenen Substanzen wurden entweder durch Behandeln mit Ammonchlorid-Lösung (3) von dem nicht umgesetzten MgO befreit oder es wurde durch Kochen der Produkte mit 6 %iger Salzsäure außer dem freien MgO auch der bei den Reaktionen eventuell entstandene Olivin herausgelöst, um dadurch die Deutung der Röntgendiagramme und die Identifizierung der neugebildeten Stoffe zu erleichtern. Zur Aufklärung der bei diesen Reaktionen sich abspielenden Vorgänge wurden von den Umsetzungsprodukten Pulveraufnahmen hergestellt und diese mit den Aufnahmen entsprechender reiner Vergleichssubstanzen verglichen. Die Pulveraufnahmen wurden mit ungefilterter Fe-Kα-Strahlung in einer Kristalloflexstrukturkamera von Siemens gemacht. Die Technik der Aufnahmen war dieselbe wie die bei E. Thilo (4) beschriebene. Der zum Vergleich benötigte Magnesiumspinell wurde synthetisch nach den Angaben von H. Hauptmann und J. Novak (5) durch 56 stündiges Glühen bei 1200° der im stöchiometrischen Verhältnis gemischten Oxyde Al_2O_3 und MgO erhalten. Zu demselben Zweck wurde Tridymit aus Quarz durch 16 stündiges Erhitzen mit Natriumwolframat auf 1050° nach C. F. Fenner (6) und J. A. Hedvall und P. Sjöman (7) und γ - Aluminiumoxyd durch 10 stündiges Erhitzen von Aluminiumhydroxyd auf 950° nach H. Achenbach (8) hergestellt. Die Interferenzen der Substanzen M_1, M_2 und Mesoenstatit wurden nach Filmen von E. Thilo und G. Rogge (9) neu vermessen.

3. Die Reaktion des Py mit 5 Mol MgO

a) bei 930°

Die Versuchsergebnisse der Reaktion mit MgO werden im folgenden an Hand der Tabelle I besprochen. In ihr sind die nach der Formel von Hadding auf den Stäbchenradius korrigierten 2ϑ - Werte der Vergleichssubstanzen sowie die der besonders charakteristischen Präparate eingetragen. Die einzelnen Versuche sind so angeordnet und werden auch so beschrieben, daß neben den nötigen Vergleichssubstanzen die Proben derart nebeneinander aufgeführt sind, daß zunächst die bei tiefen Temperaturen hergestellten Proben nach zunehmender Glühdauer besprochen werden und anschließend die in derselben Weise, aber bei höherer Temperatur behandelten. Nach 5 stündigem Glühen bei 930° liegt der Py zum größten Teil noch unverändert vor, wie ein Vergleich der Röntgenaufnahme Tab. I Spalte 9 mit Py-Film Sp. 1 zeigt. Das Auftreten einer Anzahl neuer Linien, die nicht dem Py zukommen, deutet jedoch eine begin-

Tabelle I

Linienlagen auf den Debye-Filmen zur Reaktion Pȳ + MgO. Intensitätsangaben durch: sst = sehr stark, st = stark, s = schwach, ss = sehr schwach, sss = äußerst schwach, d = diffus.

1 Pȳ	2 Mullit von D.T.S.	3 Cordierit (Bamle)	4 Metasilikat M_1	5 Metasilikat M_2	6 Mg-Spinell	7 Christobalit	8 Olivin (Dockweiler)	9 Pȳ+5MgO 935° 5h 3%HCl ausgek.	10 Pȳ+5MgO 20h 930° NH_4Cl beh.	11 Pr.Sp.10 12h auf 1080° erh.	12 Pȳ+5MgO 10h 1080° 6%HCl beh.	13 Pȳ+5MgO 20h 1080° HF beh.	14 Pr.Sp.10 6h gut 1240° erh.	15 Pr.Sp.10 mit 10 MgO 10h auf 1080° erh.	16 Pȳ+10 MgO 15h 930° NH_4Cl beh.	17 Pȳ+10MgO 40h 1080° NH_4Cl beh.	18 Pȳ+10MgO 40h 1080° 6%HCl ausgek.	19 Pȳ+1MgO 6h 1060° NH_4Cl beh.	20 Mullit +10MgO 12h 1080° NH_4Cl beh.	21 Cordierit +10MgO 8h 1200° NH_4Cl beh.	22 Versuch zur Cordierit-Synth. $2Al_2O_3$ + MgO_4+5SiO_2 +3%WO_3 35h 1200°
ss 20.4	s 20.5				sss 21.6		sss 21.4													ss 22.6	
ss 21.4																				ss 23.8	s 23.9
s 22.6								ss 22.8								ss 23.7	s 23.7				s 24.9
st 23.7					ss 23.6	s 23.8		ss 23.8	ss 23.7			sss 23.6	ss 23.7			ss 24.6	s 24.7		sss 24.7		
ssd 24.9				ss 24.9		st 24.8		ss 24.8	ss 24.7				s 24.7		ss 25.9	ss 25.9		ss 25.1			
ssd 25.7							sss 25.7													27.2	s 26.7
		st 26.9				s 26.4							s 26.3								sst 27.4
			s 27.2	ss 27.2		sst 27.5							sst 27.4	s 27.3	ss 27.2	st 27.3	st 27.3	ss 27.3	sss 27.2	28.7	
							ss 28.7	ss 28.4 (x)	ss 28.4 (x)					ss 28.8	s 28.5					29.9	
	s 29.8	s 29.5					ss 29.7	ss 29.4	ss 29.4	s 29.7	ss 29.6		sss 29.6	ss 30.0	ss 29.7		ss 29.8	s 29.6	s 29.6		
									(x)											ss 38.1	
s 31.6				ss 31.0		ss 31.4	ss 31.9	s 31.6	s 31.6	s 31.9				ss 32.0	s 31.9	s 31.9				s 33.0	
st 32.5	s 32.6	st 32.9		s 32.1		ss 32.1		sst 32.7	sst 32.6												
	sst 33.1		s 33.7	ss 34.0						st 32.9	st 32.9		s 33.0	st 33.2	s 33.0	s 33.1	s 33.2	st 32.9	st 32.5		
s 34.9				sss 34.9		ss 34.5		ss 35.0							ss 35.1		s 35.8			s 35.6	s 35.7
		st 35.7	sst 35.3	sst 35.2	ss 35.6	st 35.7				ss 35.8	ss 35.5		s 35.7	s 35.8					s 35.7	s 36.8	
sst 36.1								st 36.0	st 36.0						ss 37.4	ss 37.1				ss 37.2	
	sss 37.7	st 37.0		s 37.6			ss 37.2						s 37.4								
	ss 38.1		ss 38.0			sss 38.8															
	ss 39.3		sst 39.2	ss 39.2	st 39.4	st 39.5		ss 39.5	s 39.3	s 39.5	s 39.3	s 39.4	s 39.5	s 39.5	ss 39.2	s 39.3	s 39.5	ss 39.5	s 39.4	ss 39.3	s 39.7
	ss 40.4			ss 40.5			st 40.6						s 40.9		st 40.7	s 40.8			ss 40.7	s 40.7	
				s 41.5		ss 41.1	sss 41.8						sss 41.0		ss 41.7					41.7	ss 41.2
	s 42.2	st 42.6			ss 42.0			ss 41.9	ss 41.8	s 42.2	s 42.1		ss 42.2	s 42.1		s 42.1	s 42.1	ss 42.2	ss 41.9	42.8	ss 42.1
																		ss 45.0			
sss 44.7	s 44.8		st 44.8	st 44.5				ss 44.4	sss 44.3	ss 44.6								sss 45.8			
ss 45.6			s 45.7			sst 45.6	st 45.1	ss 45.6	ss 45.6	s 45.6			s 45.6	st 45.4	st 45.0	st 45.2		ss 47.0	s 45.3	s 45.1	st 45.7
ss 46.6				ss 46.3	st 46.7		st 46.1	s 46.7	s 46.6	s 46.9	st 46.6	st 46.7	ss 46.5	st 46.7	st 46.3	st 46.6	st 46.8		s 46.5	st 46.2	st 46.8
	sd 47.0			ss 47.7																	
ssd 48.8						ss 48.7	sss 48.5						ss 48.7							48.5	
ssd 49.8	ss 49.2			s 49.5								sss 49.1 (Mg,S)									
	ss 50.0		sss 50.1				st 50.6				sss 50.0			s 50.5	st 50.3	s 50.5				s 50.3	
		s 51.1		s 51.7	ss 51.2	ss 51.3		ss 51.8	ss 51.7		ss 51.8	sss 51.2					ss 51.6			ss 50.9	ss 51.5
ss 52.1	st 52.0	s 52.7		ss 52.9						s 52.0			ss 52.1	ss 52.1			ss 52.0	s 52.0	ss 51.9	s 53.0	
s 53.9							ss 53.0							sss 53.1	s 53.0	ss 53.2					
	s 54.4	st 54.7	sd 54.4	s 54.1		s 54.1		s 54.0	sss 54.0	sss 54.3	ss 54.1	st 54.5 (Mg,S)	ss 54.2			sss 54.4	ss 54.4	ss 54.5	sss 54.2	sss 54.5	sss 54.1
s 55.5						ss 55.6															sss 55.4
				ss 56.1			sss 56.6	ss 56.2	ss 56.0												
			ss 57.1		st 57.0	s 57.0		ss 57.1	ss 57.1	s 57.3	st 57.1	st 57.0	s 57.3	st 57.3	s 56.7	st 57.2	st 57.2	ssd 57.3	s 57.1	st 56.7	st 57.2
		ss 58.2	ss 58.2	st 58.6														ss 60.1		ss 60.1	s 60.1
		ss 59.5				st 59.9							ss 59.8		ss 59.8	ss 59.8					
ss 60.7							ss 60.0											ss 61.8		ss 61.8	
	ss 61.6						sss 61.8												sd 62.6 (x)		s 62.3
s 62.4		s 62.1				st 62.1							s 62.1								
ss 63.5	s 63.5		s 63.3					st 62.7	st 62.9	sd 63.2	ssd 63.0			s 63.7		sss 63.5	sss 63.7	ss 63.2			
		ss 64.9							(x)												
	sss 65.4		sd 65.7	sss 65.3		ss 65.7	ssd 65.0	sss 66.1	ssd 66.2												
	sss 66.6					ss 66.5															
						s 67.8	st 67.1							s 67.4	st 67.1	st 67.3		sss 67.3		st 67.1	sss 67.6
sss 68.2	ss 68.9	ss 68.9	s 68.0	sss 68.1	ss 68.6			s 68.9	ss 68.7		sss 68.6					ss 68.7	ss 68.8				ss 68.8
sss 69.0	s 69.7	ss 69.8	s 69.4			st 69.6							ss 69.1					ssd 69.8		s 69.6	s 69.8
	ss 70.2			sss 70.1			s 70.8		sss 70.0		sss 70.0		s 70.1		ss 70.6					ss 70.7	
																				ss 71.4	ss 71.9
st 71.2		ss 71.6		sss 71.7	ss 71.8	ss 71.5		s 71.4	ss 71.2			ss 71.9			ss 72.3		ss 72.0			s 72.4	
		ss 72.4		st 72.1		ss 72.3	s 72.5						ss 73.3		ss 73.2						
		s 73.7	sst 73.6	st 73.8		st 73.5	s 73.5							sss 74.4				sd 74.4	s 74.1		
ss 74.2	st 74.5	st 74.9				s 74.2		st 74.2	s 74.3	s 74.5			sss 75.2	75.8	s 75.6	s 76.0	s 75.9		sss 75.6		
	s 76.3		sss 75.2	sss 75.2	ss 75.8	ss 75.6		s 75.8	ss 75.7	s 75.9	ss 75.7	ss 75.7									
st 77.1						ss 76.1	ss 76.1														
			sst 78.7	s 78.6	st 76.9			s 77.1	ss 76.9	s 77.2	s 76.8	st 77.0		s 77.1	s 76.6	st 77.1	st 77.1	s 76.9	ss 76.9	st 76.6	st 77.1
						st 78.1	sss 78.1						ss 77.7								ss 78.2
s 79.0	st 79.0						sss 79.6	s 79.1	ss 79.0	s 78.9	ss 78.9		s 79.4	78.9			s 79.2	st 79.2	s 78.7		
		st 80.5	sst 80.9	st 80.4		st 80.6	st 80.6					s 81.2 (Mg,O)			st 80.3	s 80.7				st 80.4	ss 80.7
		st 81.4					st 81.8							s 82.0	st 81.4	sd 81.9			ss 81.5	st 81.7	
ss 82.6	ss 82.7		sst 82.3	st 82.3		ss 82.1		s 81.9	s 81.7	s 82.0								ss 82.2			
ss 83.6		st 83.0	s 83.4																		
	s 84.5	st 84.1				st 84.9	sss 84.7						st 84.7					sss 84.4			
				sst 85.4	s 85.6			st 85.5	st 85.4	st 85.6	st 85.3	sst 85.5		st 85.4	st 85.2	st 85.4	sst 85.6	ss 85.7	st 85.3	st 84.9	sst 85.5
	s 86.3												s 86.2								
st 87.1	ss 87.4	s 87.4		sss 87.2		st 87.4	st 87.9	s 87.1	sss 87.2						s 87.9	s 88.0				s 87.7	ss 87.3
st 88.6	s 88.2		sss 88.0					s 88.1	ss 87.9	sd 88.7	sss 88.2			sd 88.7 (x)		ss 88.6 (x)		ss 88.2	sd 88.3		
				st 89.2		st 90.1		ss 89.1	sss 89.2												
		nst 90.7	st 90.8	st 90.7		s 91.2															ss 90.1
		st 91.7				s 91.8	st 91.7							s 91.8	st 91.5	s 91.9		sss 92.2		st 91.6	ss 91.7
													sd 91.9					sss 93.4			
		st 93.9				st 93.0		ss 93.4	ss 93.2												ss 93.2
st 93.1	ss 93.6	st 94.9		st 94.0			st 94.8							ss 94.9	s 94.7	s 95.0		sss 95.2		st 94.7	
									(x)				ssd 95.4								
ss 95.6	sss 95.6							sss 96.5	sss 96.4	ss 96.7											
		s 96.4		ss 96.0		st 96.3	ss 96.7								ss 96.4	ss 97.0			ss 96.8	sss 96.5	ss 96.2
		ss 97.6	s 97.0	s 97.0				ss 98.0	ss 98.0	ss 98.7	sss 98.7										
s 98.2	st 98.8	s 98.6		ss 98.8	sss 98.6	st 98.0										ss 98.8	s 98.9	ss 98.7	ss 93.3		ss 98.3
ss 99.2			st 98.8	st 99.9			sss 99.7														
s200.0	sss100.1							sss100.1	sss100.1		sss 100.2										
s101.3	ss 101.1							ss101.1	sss101.1												
																	s100.8	ss 100.6			
	ss 103.1				ss103.8	s103.6	st103.3				sss 103.5	s 103.6				s 103.7	s103.8			s 103.3	s 103.8
	ss104.2					s104.5	sss104.8	ss 104.3	ss104.3												

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548011_0230

nende Zersetzung an. Wie sich aus dem Vergleich mit den entsprechenden Filmen in Sp. 4, 5 und 6 ergibt, gehören der größte Teil dieser Linien den Metasilikaten M_1, M_2 und dem Magnesiumspinell an. Einige - in der Tabelle durch (?) gekennzeichnete - Linien lassen sich nicht mit Sicherheit einer der herangezogenen Vergleichssubstanzen zuordnen. Wie weiter unten näher ausgeführt wird, gehören aber auch diese nicht identifizierbaren Linien sehr wahrscheinlich einer Magnesiummetasilikatmodifikation an. Wie die Röntgenaufnahme im Sp. 10 erkennen läßt, ist der $P\bar{y}$ auch nach 20-stündigem Erhitzen mit 5 Mol MgO auf 930° nicht vollständig umgesetzt. Die Substanz war diesmal mit Ammonchlorid-Lösung zur Entfernung des nicht umgesetzten MgO behandelt worden, um eventuell gebildeten Olivin nicht zu zerstören. Das Röntgenbild (Sp. 10) erweist sich als sehr ähnlich dem vorher besprochenen 5-stündig geglühten Präparat. Neben dem $P\bar{y}$ sind wieder Magnesiumspinell, die Magnesiummetasilikate M_1 und M_2 sowie die bereits erwähnten 4 nicht deutbaren Linien - (?) - zu erkennen. Nach dem Auskochen der Substanz mit 12 %iger Salzsäure ändert sich die Zusammensetzung nach Ausweis einer Röntgenaufnahme nicht, nur die einzelnen Linien werden schwächer.

b) bei 1080°

Wird das 5 Mol MgO enthaltende, 20 Stunden bei 930° geglühte Präparat, dessen Röntgendiagramm in Sp. 10 wiedergegeben ist, ohne erneuten MgO-Zusatz 12 Stunden auf 1080° weitererhitzt, so verschwinden die $P\bar{y}$-Interferenzen vollständig. Neben dem Spinell bleiben die Magnesiummetasilikatlinien größtenteils unverändert erhalten (Sp. 11). Als neue Substanz tritt Mullit auf, wie sich aus einem Vergleich mit dem Mullit-Film in Sp. 2 ergibt. Der für den Vergleichsfilm benutzte Mullit stammte aus einer Probe von "verglühtem Cyanit" der Deutschen Ton- und Steinzeug-Werke A.-G., Berlin-Charlottenburg. Das Röntgendiagramm des Mullits zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit dem des Kordierits; das Fehlen vieler starker Kordieritlinien im Präparat Sp. 11 macht jedoch eine eindeutige Entscheidung zugunsten des Mullits möglich. Wird die Reaktionstemperatur direkt auf 1080° gesteigert, so zersetzt sich der $P\bar{y}$ nach Ausweis der Röntgenaufnahme Sp. 12 nach 10-stündigem Glühen bei dieser Temperatur unter Bildung von Spinell, Mullit und Magnesiummetasilikat. Möglicherweise handelt es sich um die Magnesiummetasilikate M_1 und M_2 (Sp. 4 u. 5), da mehrere Linien in Sp. 12 mit ihnen übereinstimmen. Ein 20 Stunden auf 1080° erhitztes Produkt wurde mit verdünnter Flußsäure behandelt und anschließend an der Luft geglüht. Die Röntgenaufnahme Sp. 13 zeigt - abgesehen von 3 Linien, die dem MgO angehören (in der Tab. durch -(MgO)- gekennzeichnet), das sich beim Glühen aus Magnesiumfluorid gebildet hat - erwartungsgemäß ein reines Spinelldiagramm. Um festzustellen, ob die instabilen Magnesiummetasilikate M_1 und M_2 beim Erhitzen auf höhere Temperaturen verändert und dabei vielleicht zu Mesoenstatit umgelagert werden, wurde das 20 Stunden bei 930° geglühte Präparat (Sp. 10) 6 Stunden auf 1240° erhitzt. Das in Sp. 14 wiedergegebene Röntgenbild des Reaktionsproduktes zeigt, daß zwar alle im Ausgangsstoff vorhandenen Magnesiummetasilikatlinien verschwunden sind, ein Übergang in die Mesoenstatitform ist jedoch bei der verhältnismäßig kurzen Glühdauer nicht nachzuweisen. Außer Mullit und Magnesiumspinell tritt auch Christobalit auf, dessen Entstehung sich aus dem Zerfall des $P\bar{y}$ in Mullit und Siliziumdioxyd nach

der Gleichung: $3\ (Al_2O_3 \cdot 4\ SiO_2) = 3\ Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2 + 10\ SiO_2$ erklärt.

4. Die Reaktion des $P\bar{y}$ mit 10 Mol MgO

Die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes vom $P\bar{y}$: MgO Mol-Verhältnis geht besonders klar aus einem Versuch hervor, bei dem zu einem 5 Mol MgO enthaltenen und 20 Stunden bei 930° geglühten Präparat (10) erneut 10 Mol MgO zugemischt wurden und das anschließend 10 Stunden auf 1080° erhitzt war. Das Röntgendiagramm des Reaktionsproduktes ist in Spalte 15 der Tabelle eingetragen. Während vorher, ohne MgO-Überschuß, neben Magnesiumspinell Magnesiummetasilikate auftraten, sind jetzt hauptsächlich Olivin und Mg-Spinell die Reaktionsprodukte. Daneben ist aus dem $P\bar{y}$ in parallellaufender Reaktion auch etwas Mullit entstanden, der sich, wie weiter unten gezeigt werden soll, mit MgO langsamer zersetzt als die Magnesiummetasilikate. Die Linien der Metasilikate M_1 und M_2 sind verschwunden. Die Anwesenheit von Christobalit ist fraglich, da nur zwei schwache Linien (27,3 u. 35,8) darauf hindeuten. Eine Interferenz -(?)- bleibt ungeklärt.

Wird $P\bar{y}$ mit MgO im Molverhältnis 1:10 15 Stunden bei nur 930° geglüht, so sind, wie aus der Röntgenaufnahme (Sp. 16) des mit Ammonchloridlösung behandelten Produktes hervorgeht, auch hier die Hauptprodukte Olivin und Spinell. Die Metasilikate sind aber noch nicht vollständig in Olivin umgewandelt, da die Linien 27,2 und 35,1 wahrscheinlich dem Metasilikat M_1 (Sp. 4) zukommen. Die Anwesenheit von Mullit ist ungewiß, denn nur eine Interferenz (33,0) spricht dafür. Christobalit ist bei 930° noch nicht entstanden. Nach 40 stündigem Erhitzen auf 1080° bestehen die Umsetzungsprodukte im wesentlichen ebenfalls aus Olivin und Spinell, (Sp. 17). Die Metasilikate sind jetzt vollständig in Olivin umgewandelt. Mullit und Christobalit sind als thermische Zerfallsprodukte des $P\bar{y}$ durch 5 bzw. 3 Interferenzen charakterisiert. Eine sehr schwache Linie - 88,6 -, die auch schon in Sp. 15 auftrat, konnte nicht gedeutet werden. Ein Teil des Präparates Sp. 17 wurde mit 6 %iger Salzsäure behandelt, um überschüssiges MgO und den Olivin zu entfernen. Wie das Röntgendiagramm in Sp. 18 erkennen läßt, sind alle Interferenzen, die dem Olivin zukommen, verschwunden, während Spinell, Christobalit und Mullit stärker hervortreten.

5. Die Reaktion des $P\bar{y}$ mit 1 Mol MgO

Nachdem gezeigt wurde, daß bei der Reaktion $P\bar{y} + MgO$ Mengen von 5 - 10 Mol MgO pro Mol $P\bar{y}$ zerstörend auf den $P\bar{y}$ einwirken, schien es wissenswert, den Verlauf der Reaktion aufzuklären, wenn nur 1 Mol MgO mit 1 Mol $P\bar{y}$ zur Reaktion gebracht werden. Da die Reaktion sich im sauren Gebiet abspielen muß - SiO_2 bleibt stets im Überschuß - war eine Olivinbildung hier nicht zu erwarten. Möglich schien jedoch eine Kordieritbildung, da diese analog der von E. Thilo und H. Schünemann (1) gefundenen Reaktion im Sinne folgender Gleichung durchaus denkbar erscheint:

$$2\ Al_2Si_4O_{11} + 2\ MgO = Mg_2Al_4Si_5O_{18} + 3\ SiO_2$$

Ein wesentlicher Unterschied liegt jedoch darin, daß die genannten Autoren mit $MgCl_2$ als Schmelzmittel arbeiteten und das sekundär gebildete MgO im Entstehungszustand auf den $P\bar{y}$ einwirkte, während die Reaktion hier ohne Schmelzmittel abläuft. Die röntgenographische Untersuchung des Reaktionsverlaufes zeigt, daß nach 4 stündigem Glühen bei 950° erst eine geringe Umsetzung zu Spinell stattgefunden hat. Nach 6 stündigem Erhitzen auf 1060° ist der $P\bar{y}$ vollständig zerstört, wie die Röntgenaufnahme Sp. 19 zeigt. Die Reaktionsprodukte sind Spinell, Mullit und Christobalit. Eine mit 6 % Salzsäure behandelte Probe weist röntgenographisch gegenüber der mit Ammonchlorid behandelten in Sp. 19 keine Unterschiede auf. Der $P\bar{y}$ reagierte mit 1 Mol MgO bei 1060° also nach den Gleichungen:

1. $Al_2\,Si_4O_{11} + MgO = MgO \cdot Al_2O_3 + 4\ SiO_2$

2. $3Al_2\,Si_4O_{11} \xrightarrow{MgO\ \ 1060^\circ} 3Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2 + 10\ SiO_2$

Das freiwerdende Siliziumdioxyd ist nach 6 stündiger Glühdauer noch zum großen Teil amorph und wird daher röntgenographisch nur schwach als Christobalit sichtbar.

Diese Versuchsreihe zeigt neben der Bildung von Spinell als wesentliches Ergebnis, daß eine geringe Menge MgO die Entstehung von Mullit aus $P\bar{y}$ bei erheblich niedrigeren Temperaturen (1060°) als ohne Zusatz von MgO veranlaßt. Der reine $P\bar{y}$ zerfällt erst bei 1150° oder höher (1). Eine Kordieritbildung findet nicht statt. Auch der Zusatz von 4 bzw. 8 Mol % Natriumwolframat als Mineralisator zum Reaktionsgut und Glühen bei 900° im Platintiegel bewirkte, wie zwei Versuche ergaben, keine Entstehung von Kordierit. Es entstand lediglich etwas Mullit. Die Gegenwart des überschüssigen Magnesiumchlorids als Schmelzmittel bei der Kordieritsynthese nach E. T h i l o und H. S c h ü n e m a n n (1) scheint also von ausschlaggebender Bedeutung zu sein.

6. Die Umsetzung des Mullits mit 10 Mol MgO

Zur Vervollständigung der Kenntnisse über die Reaktion des $P\bar{y}$ mit MgO sollte die Frage geklärt werden, ob auch der Mullit seinerseits unter den gleichen Versuchsbedingungen mit MgO zu reagieren vermag. Der verwendete Mullit war durch Glühen von Cyanit - Al_2SiO_5 - hergestellt und enthielt entsprechend noch überschüssiges Siliciumdioxyd:

$$3Al_2SiO_5 = 3Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2 + SiO_2.$$

Eine Probe davon wurde mit 10 Mol MgO vermengt und 12 Stunden auf 1080° erhitzt. Die Röntgenaufnahme Sp. 20 des mit Ammonchloridlösung vom überschüssigen MgO befreiten Präparates zeigt neben unzersetztem Mullit Spinell und geringe Mengen Olivin. Eine schwache Linie - 62,6 - ist nicht mit Sicherheit zu deuten, vermutlich handelt es sich um eine geringe Menge Magnesiummetasilikat, da die gleiche Interferenz bereits bei den Präparaten in Sp. 9 und 10 beobachtet wurde. Aus diesem Versuchsergebnis ist der wichtige Schluß zu ziehen, daß der bei der Reaktion $P\bar{y}$ + 10 Mol MgO röntgenographisch nachweisbare Mullit nur ein Neben-

produkt darstellt. Bei längerer Versuchsdauer setzt sich der Mullit mit MgO zu Spinell und Olivin um nach der Gleichung:

$$3\ Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 7MgO = 3Al_2O_3 \cdot MgO + 2Mg_2SiO_4.$$

7. Versuch zur Umsetzung des Andalusits mit 10 Mol MgO

Andalusit Al_2SiO_5 wandelt sich durch Glühen bei hohen Temperaturen in Mullit um nach derselben schon bei der Umsetzung des Cyanits in Mullit erwähnten Gleichung. Diese Umwandlung erfolgt beim Andalusit allerdings erst bei wesentlich höherer Temperatur: nach I. W. G r i e g (10) bei 1410°, während T. N a k a i und Y. F u k a m i (18) eine vollständige Umsetzung zu Mullit erst bei Seger-Kegel 32, das sind etwa 1700°, feststellen konnten. Dem hier angeführten Versuch lag der Gedanke zugrunde, daß das MgO ähnlich wie beim Py auch beim Andalusit eine Herabsetzung der Umwandlungstemperatur bewirken könnte. Der gebildete Mullit müßte dann im Entstehungszustand besonders leicht mit dem MgO reagieren. Der Andalusit wurde mit 10 Mol MgO 14 Stunden auf 1080° erhitzt. Die Röntgenaufnahme des Reaktionsproduktes zeigte alle Andalusitlinien unverändert. Eine merkliche Umsetzung war daher nicht eingetreten und eine Herabsetzung der Umwandlungstemperatur durch das MgO hatte nicht stattgefunden.

8. Die Reaktion des Kordierits mit 10 Mol MgO

Zur Entscheidung der Frage, ob bei den beschriebenen Reaktionen möglicherweise in geringer Menge entstandener Kordierit durch MgO-Einwirkung wieder zerstört werden könnte, wurde Kordierit mit 10 Mol MgO erhitzt. Wie die Versuche von C. B o o t h und W. I. R e e s (11) lehren, kann Kordierit mit MgO zwar unter Bildung von Spinell und Forsterit Mg_2SiO_4 reagieren; die Temperaturbedingungen, unter denen die Reaktion verläuft, sollten jedoch genauer untersucht werden, um die eventuelle Angreifbarkeit des Kordierits durch MgO bei Temperaturen von 930° bis 1080° beurteilen zu können. Es zeigte sich, daß der Kordierit mit MgO sehr viel schwieriger reagiert als der Py oder Mullit. Die Glühversuche wurden bei 810° begonnen und durch Röntgenaufnahmen das Einsetzen bzw. Fortschreiten der Reaktion kontrolliert. Röntgenfilme der bei 810°, 900°, 950° und 1080° geglühten Stoffe ließen jedesmal erkennen, daß noch keine Umsetzung erfolgt war. Das vorher rein weiße Reaktionsgut färbte sich nur - durch die Oxydation des im Kordierit enthaltenen $Fe^{\cdot\cdot}$ zu $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ bedingt - ockerbraun. Erst nach 6 stündigem Erhitzen auf 1150° war ein Teil des Kordierits unter Bildung von Olivin zersetzt. Bei weiterer Temperatursteigerung schreitet die Zerstörung des Kordierits schnell voran, wie das Röntgenbild Sp. 21 des 8 Stunden auf 1200° erhitzten Reaktionsgutes zeigt. Das Hauptprodukt der Umsetzung ist Olivin, daneben ist auch Spinell und etwas nicht umgesetzter Kordierit zu erkennen. Die Reaktion dürfte nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$Mg_2Al_4Si_5O_{18} + 10\ MgO = 5\ Mg_2SiO_4 + 2\ Al_2O_3 \cdot MgO.$$

Dieser Versuch zeigt neben der Bestätigung der Untersuchungen von C. B o o t h und W. I. R e e s (11), daß die Zerstörung eines bei den vorher beschriebenen Reaktionen eventuell gebildeten

Kordierits durch MgO nicht zu befürchten ist, da die Zersetzungstemperatur des Kordierits zu hoch liegt. Der Kordierit dürfte also bei der Reaktion zwischen Py und MgO nicht zu den primären Reaktionsprodukten zählen.

In diesem Zusammenhang ist ein Versuch erwähnenswert, der die Möglichkeit einer Kordieritbildung aus Magnesiumspinell und amorpher Kieselsäure unter Zusatz von 3 % Wolframtrioxyd als Katalysator prüfen sollte, ohne jedoch, wie E. D i t t l e r und A. K ö h l e r (13) es taten, die Temperatur bis zum Schmelzen bei 1400° - 1500° steigern zu müssen. Die Reaktion sollte nach der Gleichung verlaufen:

$$2\ Al_2O_3 \cdot MgO + 5\ SiO_2 = Mg_2Al_4Si_5O_{18}.$$

Die Ausgangsstoffe wurden im stöchiometrischen Verhältnis gemischt und zunächst auf 1050° erhitzt. Etwa alle 10 Stunden wurde die Temperatur um 50° bis schließlich auf 1200° gesteigert. Die Reaktion wurde durch Entnahme von Proben röntgenographisch fortlaufend kontrolliert. Die Röntgenaufnahme Sp. 22 zeigt, daß nach 36-stündigem Erhitzen auf 1200° noch keine Umsetzung stattgefunden hatte. Nur das Siliziumdioxyd wurde in Christobalit umgewandelt. Das Wolframtrioxyd übt also in Richtung der Kordieritbildung auf die Reaktion keine katalytische Wirkung aus. E. D i t t l e r und A. K ö h l e r (13) gewannen Kordierit aus Magnesiumkarbonat, Aluminiumoxyd und Kieselsäure ohne Katalysatorzusatz durch Sintern und anschließendes Schmelzen bei 1400° - 1500°. Dabei konnten sie eine primäre Spinellbildung feststellen, so daß die Reaktion wohl ganz ähnlich der hier beabsichtigten Synthese verlief im Sinne der oben genannten Gleichung.

9. Zusammenfassung der Versuchsergebnisse der Umsetzung des Py mit MgO

Aus den beschriebenen Versuchen ergibt sich an Hand der Tabelle I und der unten stehenden Übersichtstabelle zunächst, daß das MgO auf den wasserfreien Pyrophyllit anders einwirkt als $MgCl_2$ auf den natürlichen wasserhaltigen. Während mit $MgCl_2$ und Pyrophyllit eindeutig Kordierit entsteht, ließ sich bei den Reaktionen mit wasserfreiem Pyrophyllit und MgO Kordierit nicht mit Sicherheit nachweisen. Es wurde im Gegenteil gezeigt, daß bei Überschuß von MgO von etwa 1150° ab aus Kordierit Spinell und Olivin entstehen, so daß eine primäre Kordieritbildung aus Py und MgO sehr unwahrscheinlich erscheint. Das MgO wirkt schon von etwa 900° ab auf den - in reinem Zustand bis 1150° stabilen - Py ein, und zwar ist stets das erste röntgenographisch erkennbare Reaktionsprodukt Spinell. Die Natur der weiteren bei 930° bei der Reaktion von Py mit MgO entstehenden Produkte ist abhängig von der jeweils angewandten MgO-Menge. Bei 1 Mol MgO ist das einzige Magnesium enthaltende Produkt entsprechend der Gleichung

$$Al_2O_3 \cdot 4\ SiO_2 + MgO = MgO \cdot Al_2O_3 + 4\ SiO_2$$

Spinell, neben amorpher Kieselsäure. Bei 5 Mol MgO, eine Menge, die nach

$$Al_2Si_4O_{11} + 5\ MgO = MgAl_2O_4 + 4\ MgSiO_3$$

ausreicht, neben Spinell alles Siliziumdioxyd des Py zu Magnesiummetasilikat zu binden, sind Spinell und Magnesiummetasilikate die Reaktionsprodukte. Bei Verwendung von 10 Mol MgO wird das Siliziumdioxyd gemäß der Gleichung

$$Al_2Si_4O_{11} + 9\ MgO = MgAl_2O_4 + 4\ Mg_2SiO_4$$

zu Orthosilikat umgesetzt. Werden die Reaktionen bei 1080° vorgenommen, so läuft neben den eben genannten Reaktionen ein Zerfall des Py einher, der sich im Auftreten von Mullit äußert. Auch die Mullitbildung wird also allem Anschein nach durch die Anwesenheit von MgO katalysiert, denn ohne Anwesenheit von MgO tritt der Zerfall des Py in Mullit und Kieselsäure - wie gesagt - erst von 1150° ab ein. Von 1080° ab wird auch Christobalit als Reaktionsprodukt bemerkbar, und zwar nicht nur bei MgO-Mangel, sondern auch bei Anwendung von 10 Mol MgO, also MgO-Überschuß. Die Umwandlungsgeschwindigkeit des bei dem Zerfall des Py in Mullit und Kieselsäure zunächst entstehenden amorphen Siliziumdioxyd in Christobalit ist danach bei 1080° größer als diejenige der Umsetzung des amorphen Siliziumdioxyds mit MgO zu Metasilikat bzw. Olivin. Der entstandene Christobalit setzt sich mit dem überschüssigen MgO verhältnismäßig langsam zu Olivin um, so daß er röntgenographisch nachgewiesen werden kann. Ist MgO im Überschuß vorhanden, so wird das freie amorphe Siliziumdioxyd je nach der MgO-Menge zu Meta- oder Orthosilikat gebunden. Es ist bemerkenswert, daß ganz entsprechend wie es E. Thilo und G. Rogge (9) für den Talk beschreiben, das primär entstehende Magnesiumsilikat ein Metasilikat ist. Auch hier tritt also offenbar genau wie beim Talk primär ein Zerfall der SiO_4-Tetraederschicht des Py in kleine $(SiO_2)n$-Bruchstücke ein, aus denen dann entweder Christobalit - und je nach der MgO-Menge - Metasilikat und Mullit oder - bei Überschuß von MgO - Magnesiumorthosilikat entstehen kann. Der eventuell primär entstehende Mullit kann außerdem mit MgO in sekundärer Reaktion, wie besonders gezeigt wurde, in Spinell und Olivin übergehen. Über die Natur der bei der Reaktion des Py mit wenig MgO entstehenden Metasilikate lassen sich bisher keine ganz sicheren Aussagen machen. Sie sind den von E. Thilo und G. Rogge (9) beschriebenen aus Talk entstehenden M_1 und M_2 - Modifikationen sehr ähnlich, aber allem Anschein nach nicht identisch mit ihnen. Es dürfte dies daran liegen, daß, wie auch schon bei E. Thilo und G. Rogge angedeutet, bei Gegenwart von Aluminiumoxyd dieses in das Gitter der instabilen Magnesiummetasilikat-Modifikation einzutreten vermag, wodurch die Lagen der Linien auf den Röntgenaufnahmen verschoben sein können. Um sichere Aussagen über die bei Gegenwart von Aluminiumoxyd entstehenden Formen der instabilen Magnesiummetasilikate machen zu können, müssen weitere Versuche angestellt werden. Sicher ist, daß die aus Py und MgO entstehenden Metasilikate sehr ähnlich der M_1 oder M_2-Modifikation des Magnesiummetasilikates sind; von den stabilen Magnesiummetasilikat-Formen Enstatit, Mesoenstatit und Klinoenstatit sind sie jedoch deutlich verschieden.

Übersichtstabelle zur Umsetzung des $P\bar{y}$, Mullits und Kordierits mit MgO

Molverhältnis $P\bar{y}$: MgO	Glühdauer in Stunden	Temperatur °C	Tab. I Spalte	Röntgenogr. nachgewiesene Reaktionsprodukte	Vermutlicher Reaktionsverlauf
1 : 1	4	950	--	Spinell	$P\bar{y} + 1MgO = Al_2O_4Mg + 4\ SiO_2$
1 : 1	6	1060	19	Spinell, Mullit, Christobalit	$3P\bar{y} = 3\ Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 10\ SiO_2$ $P\bar{y} + 1MgO = Mg\ Al_2O_4 + 4\ SiO_2$
1 : 5	20	930	10	Spinell, Metasilikat	$P\bar{y} + 5MgO = MgAl_2O_4 + 4\ MgSiO_3$
1 : 5	12	1080	11	Spinell, Mullit, Metasilikat	$3P\bar{y} = Mullit + 10\ SiO_2$; $P\bar{y} + 5\ MgO = MgAl_2O_4 + 4\ MgSiO_3$
1 : 5	6	1240	14	Spinell, Mullit, Christobalit	$3P\bar{y} = Mullit + 10\ SiO_2$; $P\bar{y} + MgO = Spinell + 4\ SiO_2$
1 : 10	15	930	16	Olivin, Spinell, Metasilikat? Mullit?	$Al_2Si_4O_{11} + 9\ MgO = 4\ Mg_2SiO_4 + MgAl_2O_4$
1 : 10	40	1080	17	Olivin, Spinell, Christobalit, Mullit	$3P\bar{y} = Mullit + 10\ SiO_2$; $P\bar{y} + 9\ MgO = 4\ Mg_2SiO_4 + MgAl_2O_4$
Mullit + 10MgO	12	1080	20	Olivin, Spinell	$3\ Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2 + 7\ MgO = 3\ MgAl_2O_4 + 2Mg_2SiO_4$
Kordierit + 10MgO	8	1200	21	Olivin, Spinell	$Mg_2Al_4Si_5O_{18} + 10\ MgO = 5\ Mg_2SiO_4 + 2\ MgAl_2O_4$
Spinell + SiO_2 + 3% WO_3	35	1200	22	Spinell, Christobalit	K e i n e U m s e t z u n g

B. Die Reaktion des wasserfreien Pyrophyllits mit CuO

Bei der Umsetzung des natürlichen Pyrophyllits mit CuO bei 1000° erhielt E. T h i l o (2) zwei Stoffe, deren Natur seinerzeit ungeklärt blieb: eine kupferhaltige Verbindung von lehmbrauner Farbe und ein schwarzes in Säuren unlösliches Reaktionsprodukt. Die Analyse des lehmbraunen Stoffes, die das Molverhältnis SiO_2 = 4.00, Al_2O_3 = 1.09 und CuO = 0.694 ergab, gestattete es nicht, nähere Schlüsse über den Verlauf der Umsetzung zu ziehen. Das schwarze Produkt wurde nicht analysiert. Wie sich im Laufe der hier beschriebenen Untersuchungen ergab, handelte es sich bei dem schwarzen Stoff um stark gesintertes Kupferoxyd. Da, ähnlich wie bei den vorher beschriebenen Reaktionen des $P\bar{y}$ mit MgO die chemische Analyse allein keine befriedigenden Resultate ergibt, sollte jetzt auf röntgenographischem Wege die Klärung der Natur der Umsetzungsprodukte des $P\bar{y}$ mit CuO erfolgen. Die Darstellung der Reaktionsprodukte geschah im wesentlichen nach den Angaben von T h i l o (2), nur daß diesmal der $P\bar{y}$ das Ausgangsmaterial bildete und da bei 1000° das Reaktionsgut sinterte, statt bei 1000° bei 950° gearbeitet wurde. Im Falle der Reaktion des Pyrophyllits mit CuO spielt es jedoch keine Rolle, ob man vom natürlichen oder vom wasserfreien Pyrophyllit ausgeht, da der natürliche Pyrophyllit sein Konstitutionswasser schon bei 600° vollständig abgibt, während die Umsetzung mit CuO unter 800° nicht merklich ist. Das durch Vermischung von 1 Mol $P\bar{y}$ mit 10 Mol CuO in der Achatreibschale und anschließendem 6 stündigem Glühen bei 950° hergestellte Reaktionsprodukt war von gleichmäßiger dunkelbrauner Farbe. Die Entfernung des überschüssigen CuO gelang nicht durch Auskochen mit konzentrierter Salzsäure allein, sondern erst nach Zugabe einiger Zinkstücke zur Salzsäure. Der naszierende Wasserstoff reduzierte das Oxyd zu Kupfer, das sich abschied und nach beendeter Reduktion mit verdünnter Salpetersäure in Lösung gebracht wurde. Nach dieser Behandlung hinterblieb ein ockerbraun gefärbter Rückstand, der von erheblicher Härte war und unter dem Mikroskop Oktaeder erkennen ließ.

1. Röntgenographische Untersuchung

Die röntgenographische Untersuchung ergab das Vorliegen von Kupferspinell. Zur Identifizierung der Röntgenaufnahmen sind die Interferenzen einiger Vergleichssubstanzen und die der Reaktionsprodukte auf Tabelle II eingetragen. Als Vergleichssubstanzen wurden hergestellt 1. Kupferspinell aus Kupferoxyd im Überschuß und Aluminiumoxyd durch 4 stündiges Glühen bei 950° und Nachbehandlung mit Zink und Salzsäure und anschließend, zum Lösen des ausgeschiedenen Kupfers, mit verdünnter Salpetersäure, 2. Kuprooxyd durch Reduktion Fehlingscher Lösung mit Hydrazinsulfat in der Siedehitze. Durch Vergleich der Röntgenaufnahme des Reaktionsproduktes Sp. 7 mit der des synthetischen Spinells Spalte 4 ergibt sich, daß das Umsetzungsprodukt zum größten Teil aus Kupferspinell besteht. Die Reaktion verläuft also nach der Gleichung:

$$P\bar{y} + CuO = Al_2O_3 \cdot CuO + 4\ SiO_2.$$

Das bei der Reaktion freiwerdende Siliziumdioxyd tritt als Christobalit in Erscheinung, wie sich aus dem Vergleich der Linien

Tabelle II

Linienlage der Filme zur Reaktion $P\bar{y}$ + CuO.

1 $P\bar{y}$	2 Christo-balit	3 Quarz	4 Cu-Spi-nell	5 Cu O	6 Cu_2O	7 $P\bar{y}$+CuO 1:10 950° 6^h	8 $P\bar{y}$+CuO 950° 6^h 2%NaOH beh.	9 CuO+SiO_2 6^h 950°
ss 20.4								
ss 21.4			sss 21.6					
s 22.6		sss 22.9						
st 23.7	s 23.8	ss 23.7	ss 23.6			ss 23.6	sss 23.6	
ssd 24.9	st 24.8					ss 24.5	s 24.4	
ssd 25.7		ss 25.3						
	s 26.4	s 26.2				s 26.2	ss 26.1	
	sst 27.5					st 27.2	s 27.1	s 27.3
		ss 29.4						
		s 30.4						
s 31.6	ss 31.4							
st 32.5	ss 32.1	ss 32.6						
		st 33.5			sss 33.6			s 33.5
s 34.9	ss 34.5							
	st 35.7		s 35.6			ss 35.5	ss 35.5	
sst 36.1								
					ss 37.4			
	sss 38.8							
	st 39.5		st 39.5			s 39.5	s 39.4	
				s 40.8		sss 40.7		
	ss 41.1	sss 41.9		ss 41.3	41.7			
			s 42.1			ss 42.0	s 41.9	
sss 44.7				s 44.5				
ss 45.6	sst 45.6	ss 45.3		sst 45.2		ss 45.0	s 45.0	sd 45.5
ss 46.6		s 46.5	st 46.7		sst 46.3	s 46.7	s 46.5	
ssd 48.8	ss 48.7	sss 48.7			s 48.7			
ssd 49.8				sst 49.3		ss 49.0	ss 48.8	
		s 50.1						
	ss 51.3	s 51.5	ss 51.2					
ss 52.1		sss 52.7						
s 53.9								
	s 54.1	s 54.1			st 54.0			sss 53.9
s 55.5	ss 55.6							
				ss 56.2				
	s 57.0	s 57.8	st 57.0			ss 57.0	s 56.8	
		s 58.6						
	st 59.9			sss 59.1				
ss 60.7								
s 62.4	st 62.1		sss 62.9	s 62.6				
ss 63.5								
		st 64.4	ss 64.2				sss 64.1	s 64.2
	ss 65.7							
	ss 66.5			sss 66.1				
	s 67.8			sss 67.4	sss 67.4			
sss 68.2			st 68.6			sss 68.6	s 68.4	
ss 69.0	st 69.6	ss 69.6		s 69.1				
		s 70.9						
st 71.2	ss 71.5	sss 71.5	st 71.8	ss 71.5	s 71.4	ss 71.7	s 71.6	
	ss 72.3							
	st 73.5					ss 73.2		sss 73.5
ss 74.2	s 74.2	sss 74.1						
	ss 75.6		s 75.8	s 75.3		ss 75.9		
	ss 76.1							
st 77.1		st 77.9	st 77.0	ssd 77.0		st 77.1	st 76.9	s 77.7
	st 78.1							
s 79.0		ss 79.4		ss 79.4				
	st 80.6			s 80.2	sst 80.1	sss 80.2		
ss 82.6	ss 82.1							
ss 83.6		ss 83.7						
	st 84.9			sss 84.7				
	s 85.6		sst 85.2			st 85.5	sst 85.2	
		ss 86.2	sss 86.7	st 86.3	s 86.4		sss 86.5	
st 87.1	st 87.4			st 87.0				
st 88.6				ss 88.2				
	st 90.1	st 89.1	ss 90.7	st 89.5				s 89.0
	s 91.2	sst 89.8						s 89.7
	s 91.8	ss 91.3						
st 93.1	st 93.0							
		ss 94.2						
ss 95.6				st 95.8				
	st 96.3	ss 96.0						
		st 97.7			sst 97.9			
s 98.2	st 98.0		st 98.5			ss 98.7	s 98.5	
ss 99.2								
s 100.0				st 100.2				
s 101.3		st 101.2						
	st 103.3		st 103.5			s 103.8	st 103.5	
	s 104.5	s 104.3			st 104.0			
			ss 105.3				ss 105.3	

24.5, 26.2, 27.2, 73.0 und 76.1 mit dem Christobalitfilm Sp. 2 ergibt. Ferner sind einige sehr schwache Linien vorhanden, die dem Kuprioxyd bzw. dem Kuprooxyd angehören, wie der Vergleich mit den entsprechenden Filmen Sp. 5 und 6 lehrt.

2. Behandlung mit Natronlauge

Eine Probe des Reaktionsproduktes wurde auf dem Wasserbad 2 Stunden mit 2 %iger Natronlauge behandelt, wobei das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit ergänzt wurde. Die Einwage für den Versuch war 0.0536 g, der Rückstand betrug 0.0356 g = 66.4 % der Einwage. Es waren also 0.0180 g = 33.6 % Siliziumdioxyd in Lösung gegangen. Theoretisch, d. h. bei der angenommenen Zusammensetzung des Produktes von $CuO \cdot Al_2O_3 - 4\ SiO_2$, hätten 0.0231 = 43,15 % Kupferspinell als Rückstand bleiben bzw. 0.0305 g = 56.85 % Siliziumdioxyd in Lösung gehen müssen. Die Natronlauge hat also hauptsächlich nur das noch amorph vorliegende Siliziumdioxyd, kaum aber den Christobalit gelöst. Die Röntgenaufnahme Sp. 8 bestätigt diesen Befund, indem auf dem Film die Christobalitlinien 24.4, 26.1, 27.1 und 44.8 anwesend sind. Merkwürdig erscheint, daß hier der Christobalit bei der ungewöhnlich tiefen Temperatur von 950° so schnell entsteht, während seine Bildung normalerweise schnell erst bei höherer Temperatur erfolgt. Eine ähnliche Feststellung machten C. W. P a r m e l e e und L. R. B a r r e t t (14), als sie Pyrophyllit mit einem Zusatz von 2 1/2 - 5 Mol % Vanadiumpentoxyd bzw. Wolframtrioxyd auf 1000° erhitzten. Hierbei konnten sie gleichfalls das Auftreten von Christobalit bei verhältnismäßig niedriger Temperatur nachweisen. Wie S. K o n d o , T. Y a m a u c h i und Y. K o n i s h i (12) zeigten, wird die Bildung von Christobalit aus Quarzit durch Zusätze von Mangandioxyd, Strontiumkarbonat und besonders Kupfersulfid katalytisch beschleunigt. T. N a k a i und Y. F u k a m i (18) untersuchten den Einfluß verschiedener Stoffe auf die Umwandlung von Quarz in Christobalit und fanden, daß bei einem Zusatz von CuO die Umwandlung schon bei etwa 1000° beginnt. Durch einen besonderen Versuch konnte gezeigt werden, daß eine Christobalitbildung aus amorphem Siliziumdioxyd bei 950° durch Kupferoxyd katalysiert wird. Zu diesem Zweck wurde 1 Mol reines amorphes Siliziumdioxyd (Kahlbaum 99,91 %ig) mit 10 Mol Kupferoxyd vermischt und dann im Rosetiegel denselben Bedingungen ausgesetzt wie bei dem Versuch $P\bar{y}$ + CuO. Nach dem Entfernen des überschüssigen Kupferoxyds durch Kochen mit Salzsäure unter Zusatz von Zink und Nachbehandeln mit verdünnter Salpetersäure zum Lösen des ausgeschiedenen Kupfers blieb ein grauweißes Pulver zurück. Die Röntgenaufnahme Sp. 9 zeigt, daß sich Quarz und Christobalit gebildet hatten.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die Einwirkung des Kupferoxydes auf den $P\bar{y}$ bei Reaktion im festen Zustand nach der einfachen Gleichung

$$P\bar{y} + CuO = CuO \cdot Al_2O_3 + 4\ SiO_2$$

erfolgt. Das entstandene Siliziumdioxyd liegt - soweit es nicht noch amorph ist - als Christobalit vor.

C. Die Reaktion des wasserfreien Pyrophyllits mit $CoCl_2$

Nach den Beobachtungen von E. Thilo und H. Schünemann (1) entsteht beim Erhitzen von natürlichem Pyrophyllit mit $CoCl_2$ bei etwa 800° Co-Spinell, der an seiner dunkelblauen charakteristischen "Thenardsblau"-Farbe erkenntlich ist. Die Bildung des Co-Spinells aus Pyrophyllit und $CoCl_2$ erklärt sich damit, daß sich das aus Pyrophyllit entstehende Wasser mit dem $CoCl_2$ zu Salzsäure und Kobaltoxyd umsetzt und das so gebildete Kobaltoxyd dann seinerseits, begünstigt durch das als Schmelzmittel wirkende überschüssige $CoCl_2$ mit dem $P\bar{y}$ unter Bildung von Co-Spinell reagiert. Unter dieser Voraussetzung war zu erwarten, daß der $P\bar{y}$ mit wasserfreiem $CoCl_2$ eine entsprechende Umsetzung nicht zeigt, was auch tatsächlich der Fall ist.

1. Untersuchungsmethode

Die Versuche zum Studium der Umsetzung des $P\bar{y}$ mit $CoCl_2$ wurden zunächst in derselben Weise durchgeführt, wie es früher von E. Thilo und H. Schünemann (1) für die Versuche mit $MgCl_2$ und $CoCl_2$ beschrieben wurde. Dabei wurde der $P\bar{y}$ in ein Quarzschiffchen eingewogen, mit der 4 - 5 fach molaren Menge wasserfreien Kobaltchlorids überschichtet und anschließend in der Trockenpistole über Phosphorpentoxyd bei 180° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Reaktion fand in einem elektrisch beheizten Quarzrohr statt, durch das langsam trockener und sauerstoffreier Stickstoff geleitet wurde. Nach beendeter Reaktion wurden alle Präparate zur Befreiung von überschüssigem Kobaltchlorid zuerst mit Wasser und dann mit 3 %iger Salzsäure ausgekocht.

Aus diesen Versuchen ergaben sich keine einheitlichen Resultate. Bei Reaktionstemperaturen zwischen 760° und 840° wurden Präparate erhalten, die mitunter lavendelblaue, mitunter aber Co-Spinellfarbe zeigten. Nach Ausweis der Röntgenaufnahmen bestanden sie jeweils aus Mischungen wechselnder Mengen von $P\bar{y}$, Mullit und Co-Spinell. Der Grund für die uneinheitlichen Ergebnisse lag darin, daß es mit der verwandten Apparatur relativ schwierig war, sämtliche Feuchtigkeit und letzte Reste von Luft auszuschließen. Einheitliche und übersichtliche Ergebnisse wurden erzielt, als man dazu überging, in abgeschmolzenen Quarzgefäßen zu arbeiten. Die Führung der einzelnen Versuche gestaltete sich dann folgendermaßen: die aus Bergkristall hergestellten Reaktionsröhrchen (Länge 85 mm, Durchmesser 12 mm, Wandstärke 1 mm) trugen an einem Ende eine enge Röhre (Länge 40 mm, Außendurchmesser 2,5 mm, s. Figur 1), durch die der vorher gepulverte und durch Gaze gesiebte $P\bar{y}$ und das wasserfreie Kobaltchlorid eingefüllt werden konnte.

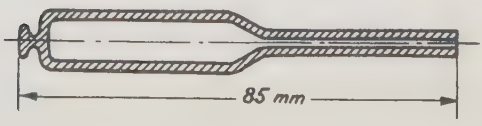


Fig. 1 Reaktionsröhrchen aus Bergkristall

Die Einwagen betrugen für $P\bar{y}$ 0,5 - 0,7 g und für $CoCl_2$ 1 - 1,5 g, so daß der $P\bar{y}$ bei den Reaktionen jedesmal ganz in

das überschüssige, geschmolzene Kobaltchlorid eingebettet war. Um das $CoCl_2$ vor der eigentlichen Reaktion schneller von den letzten Wasserresten befreien zu können, wurde das fast wasserfreie $CoCl_2$ vorsichtig über den Py geschichtet, so daß keine Vermischung eintrat. Nach dem Trocknen in der Pistole über Phosphorpentoxyd bei 180° bis zur Gewichtskonstanz wurde das Quarzrohr bis auf 10^{-5} mm Hg evakuiert und anschließend unter Vakuum abgeschmolzen. Erst jetzt erfolgte die Vermischung der beiden Bestandteile durch Schütteln des Röhrchens. Das so vorbereitete Reaktionsgut wurde dann im elektrischen Ofen auf die jeweilige Reaktionstemperatur gebracht und bei konstant bleibender Temperatur verschieden lange erhitzt. Die Temperatur wurde mit einem Platin-Platin-Rhodium-Thermoelement gemessen und auf $\pm$ 5° konstant gehalten. Mittels des am unteren Ende angeschmolzenen Quarzfußes und eines umgestülpten bodenlosen Rosetiegels wurden die Röhrchen im Ofen aufrechtstehend gehalten. Im folgenden werden die Versuche an Hand einer Übersichtstabelle (Tab. IV) systematisch besprochen, wobei die einzelnen Versuche nach Temperatur und Glühdauer geordnet sind.

2. Versuchsergebnisse

a) Reaktionsverlauf bis 870°

Zunächst wurde die Temperatur festgestellt, von der ab überhaupt eine Einwirkung des $CoCl_2$ auf den Py stattfindet. Diese ergab sich aus der Beobachtung, daß unterhalb von 740° das $CoCl_2$ unter den angewandten Versuchsbedingungen fest ist und die beiden Stoffe im festen Zustand selbst bei stundenlangem Erhitzen nicht in Reaktion treten. Das erste Präparat wurde 11 Stunden auf 740° erhitzt, der Temperatur, bei der gerade das Schmelzen des $CoCl_2$ eintritt. Die Einwagen für Präparat 1 betrugen 0,5861 g Py und 1,1606 g $CoCl_2$. Nach beendeter Reaktion wurde das lavendelblau gefärbte Produkt zunächst mit Wasser und dann mit 6 %iger Salzsäure 10 Minuten ausgekocht, im Goochtiegel abgesaugt und bei 180° getrocknet. (Auf die gleiche Weise wurden auch alle folgenden Präparate vorbehandelt, falls nicht ausdrücklich andere Angaben gemacht sind.) Merkwürdig war das bei allen Präparaten beobachtete Auftreten kleiner Mengen von Salzsäuregas beim Öffnen der Röhrchen. Auf die Bedeutung dieser Erscheinung wird am Schluß dieser Arbeit unter Abschnitt E im Zusammenhang eingegangen werden. Durch wiederholtes Auskochen mit 6 %iger Salzsäure konnte kein weiteres $CoCl_2$ in Lösung gebracht werden. Die Ausbeute betrug 0,5924 g, die Gewichtszunahme also 6,3 mg. Der Wert dieser Ausbeutebestimmung besteht allerdings lediglich in einer rohen Kontrollmöglichkeit, da kleine Verluste von am Quarzröhrchen festsitzender Substanz unvermeidbar waren. Außerdem ist zu bedenken, daß beim Auskochen des Präparates mit Salzsäure immer ein kleiner Teil der durch Zersetzung entstandenen Kieselsäure hydratisiert und zum Teil in Lösung geht. Das völlig trockene Präparat 1 zeigte eine rein lavendelblaue Farbe; die Py-Blättchen waren weitgehend erhalten geblieben, hatten aber die erwähnte lavendelblaue Farbe angenommen. Die Analyse des Produkts wurde in der für Silikate üblichen Art derart ausgeführt, daß nach einem Aufschluß mit Soda zunächst die Kieselsäure abgetrennt und abgeraucht wurde. Der Rückstand wurde mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen und mit der übrigen Lösung vereinigt. Das Kobalt wurde aus stark ammoniakalischer, tartrathaltiger Lösung elektrolytisch abgeschie-

den und anschließend das Aluminium als Oxychinolat bestimmt. Die Analyse ergab folgende Werte bei einer Einwage von 0,1218 g: SiO_2 = 0,0834 g = 68,50 % = 4,00 Mol, Co = 0,0014 g = 1,15 % = 0,07 Mol. Chlorbestimmung: Einwage 0,0998 g; gefunden 0,0020 g AgCl = 0,55 % Cl = 0,0554 Mol. Atomverhältnis Co : Cl = 1 : 0,795. Die Chlorbestimmung erfolgte im allgemeinen nach einem Aufschluß mit Soda-Pottasche bei möglichst niedriger Temperatur auf folgende Weise: die aus dem Platintiegel herausgelöste Schmelze wurde vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure angesäuert, mehrere Stunden stehen gelassen, von etwa ausgeschiedener Kieselsäure abfiltriert und gut ausgewaschen. Nach Zugabe von Silbernitrat-Lösung wurde über Nacht stehengelassen und dann das abgeschiedene Chlorsilber im Goochtiegel abfiltriert. Bei dem Präp. 1 wurde jedoch auf Grund der Beobachtung, daß 10 %ige Flußsäure aus dem Produkt schnell das gesamte $CoCl_2$ beim Erwärmen auf dem Wasserbad herauszulösen vermag, ein neuer Weg zur schnellen Chlorbestimmung eingeschlagen: die eingewogene Substanz wurde im Platintiegel mit 10 %iger Flußsäure auf dem Wasserbad behandelt, wobei sie schnell farblos wird. Nach Zugabe von verdünnter Salpetersäure und Silbernitratlösung wurde nach einiger Zeit im Platintrichter abfiltriert, das im Trichter befindliche Silberchlorid mit Ammoniak in Lösung gebracht und durch Zugabe von Salpetersäure erneut ausgefällt. Bei wiederholter Prüfung des Verfahrens stellte es sich jedoch heraus, daß die Resultate weniger zuverlässig sind, als bei einem Soda-Pottasche-Aufschluß. Bei den folgenden Chlorbestimmungen kam deshalb stets das allgemein übliche Verfahren zur Anwendung. Die Röntgenaufnahme des Produktes (Tabelle III, Sp. 4) zeigte, daß neben viel unverändertem Py Mullit vorhanden war. Der bei so tiefer Temperatur gebildete Mullit zeigte aber gegen bei höherer Temperatur entstandenen Mullit im Durchschnitt um etwa 0,4 mm zu kleine 2ϑ-Werte, also eine merkliche Gitteraufweitung. Ähnliches beobachteten bei anderen durch Reaktion im festen Zustand gebildeten Stoffen auch W. Jander und H. Pfister (19) bei der Spinellbildung aus MgO und Al_2O_3, R. Fricke und J. Lüke (20), R. Fricke (21) und W. Büssem u. F. Köberich (22) bei der Bildung von MgO aus $Mg(OH)_2$ (Brucit).

Um die chemischen Eigenschaften des so merkwürdig gefärbten Reaktionsproduktes näher kennenzulernen, wurden verschiedene Versuche ausgeführt. Es zeigte sich, daß dieses und auch alle anderen lavendelblauen Präparate beim Erhitzen im Wasserstoffstrom bei etwa 700° ihre eigentümliche Farbe verlieren und in graue Produkte übergehen. Eine Probe von Präp. 1 wurde im Porzellanschiffchen im Wasserstoffstrom 15 Minuten auf 700° erhitzt. Nach dem Erkalten war der lavendelblaue Farbton in einen grauen übergegangen, der wahrscheinlich von feinverteiltem, metallischem Kobalt herrührt. Beim Erhitzen des grauen Produktes an der Luft nahm es wieder die ursprüngliche blaue Farbe an. Kochen des reduzierten Stoffes mit 6 %iger Salzsäure ließ kein Kobalt in Lösung gehen. An anderen Präparaten wurden die Vorgänge beim Reduzieren-Oxydieren noch eingehender untersucht, was weiter unten besprochen wird. Röntgenographisch ließen weder die reduzierten noch die oxydierten Produkte gegenüber den ursprünglichen irgend welche Veränderungen erkennen. Ein Versuch, $CoCl_2$ aus dem lavendelblauen Präparat direkt im hochevakuierten Quarzröhrchen herauszusublimieren, gelang bei diesem Präparat nicht; nach 10-stündigem Erhitzen auf

Tabelle III

Linienlage der Filme zur Reaktion $P\bar{y} + CoCl_2$.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
$P\bar{y}$	Mullit aus Silli-manit D.T.S.	Christo-balit	$P\bar{y}+CoCl_2$ 740° 12h	$P\bar{y}+CoCl_2$ 750°10h	$P\bar{y}+CoCl_2$ 790°12h	$P\bar{y}+CoCl_2$ 870°20h	$P\bar{y}+CoCl_2$ 740°75h	$P\bar{y}+CoCl_2$ 910° 15h	$P\bar{y}CoCl_2$ 970° 20h	$P\bar{y}+CoCl_2$ 1020° 9h	11 mit 1 n HCl im Bamberohr bei 200° beh.	11 mit 2% NaOH beh. 30 Wasserbad	4 mit 1n HCl im	4 bei 1050° 10h sublimiert 10h erhitzt	Mullit (aus $P\bar{y}$)+ $CoCl_2$ 750° 10h
ss 20.4	s 20.5		sss 20.4		ss 20.5	ss 20.5	sss 20.6	ss 20.4	sss 20.5	ss 20.5		ss 20.6			
ss 21.4			sss 21.3												
s 22.6				sss 22.9	ss 22.7										
st 23.7		s 23.8	ss 23.7	ss 23.7	s 23.7			ss 23.5	ss 24.0	ss 23.8	ss 24.0		sss 23.0		
ssd 24.9		st 24.8						ss 24.7	s 24.9	s 24.8	s 24.9		ss 23.8		
ssd 25.7					sd 25.3								ssd 24.9		
		s 26.4						s 26.4	s 26.6	s 26.4	s 26.5				
		sst 27.5						st 27.4	st 27.6	st 27.5	st 27.5	ss 27.4			
	s 29.8				ssd 29.6	s 29.7	ss 29.9	s 29.8	ss 29.7	ss 29.5		ss 29.5		ss 29.8	ssd 29.7
s 31.6		ss 31.4		ss 31.7											
st 32.5	s 32.6	ss 32.1	s 32.6	sd 32.6	s 32.7	st 32.9									
	sst 33.1						st 33.0	st 32.9	s 32.9	s 32.8		s 32.6	ss 32.6	st 32.9	st 32.8
s 34.9		ss 34.5	s 35.2	s 35.2	s 35.3							s 33.0			
		st 35.7									sss 34.6				
sst 36.1			st 36.0	st 36.2	st 36.3	ss 36.3			s 35.8	s 35.7	s 35.7		ss 35.5		
	sss 37.7												st 36.1		
	ss 38.1	sss 38.8										sss 37.7			
	ss 39.3	st 39.5									sss 38.5				
	ss 40.4					ss 39.0		ssd 39.1	s 39.5	s 39.4	s 39.5				
		ss 41.1	s 41.8	ss 41.7											
	s 42.2								sss 41.1	s 41.1	ss 41.0				
					s 42.0	s 42.0	s 42.2	s 42.1	s 42.0	ss 42.1		s 42.0		s 42.1	s 42.0
sss 44.7	s 44.8		ss 44.4	ss 44.5	s 44.7	s 44.7	s 44.7	s 44.5	ss 44.6	s 44.5					
ss 45.6		sst 45.6						ss 45.5	s 45.8	st 45.7	st 45.6	ss 44.4		s 44.7	s 44.5
ss 46.6			ss 46.6										ss 45.8		
	sd 47.0			ss 46.7	s 46.7	s 46.8	ss 46.8	s 46.8	ss 46.9	ss 46.8		ss 46.8			
ssd 48.8		ss 48.7			sss 48.8									s 47.2	s 47.0
ssd 49.8	ss 49.2					ss 48.9		sss 49.2	sss 48.9						
	ss 50.0				sss 50.0	ss 49.8		sss 50.0	sss 50.0	sss 49.8		sss 48.8			
		ss 51.3										sss 49.8			
ss 52.1	st 52.0		s 51.7	s 51.7	st 52.0	st 51.9	s 52.0	s 51.9	s 52.0	s 52.0					
s 53.9												s 51.8	ss 52.0	s 52.2	s 52.0
	s 54.4	s 54.1			st 54.1										
s 55.5		ss 55.6	s 54.0	ss 54.0	sss 5555	s 54.2	s 54.2	s 54.1	s 54.3	s 54.2	ss 54.0	s 54.2	ss 54.0	s 54.3	ss 54.2
													ss 55.2		
		s 57.0							ss 57.1	ss 57.0	ss 56.9				
		st 59.9													
ss 60.7									s 60.0	s 60.0	s 59.9				
	ss 61.6				sss 61.8	ss 61.7	ss 61.9	ss 61.6							
s 62.4		st 62.1	sss 62.3	sss 62.3	ss 62.6				sd 62.3	s 62.1	s 63.4	ss 61.7			
ss 63.5	s 63.5				sss 63.7	ss 63.6	sss 63.5	ss 63.3	sss 63.6	sss 63.4		sss 63.4	ss 62.5	sss 62.2	
													sss 63.6	sss 63.9	
	sss 65.4	ss 65.7													
	sss 66.6	ss 66.5				sss 66.5									
		s 67.8													
sss 68.2	ss 68.9														
												s 68.6			
sss 69.0	s 69.7	st 69.6	sss 69.3	sss 69.4	ss 69.6	sd 69.7	sd 69.8	ss 69.6	s 69.7	s 69.5	s 69.4	s 69.6		ssd 70.0	ssd 69.6
	ss 70.2														
st 71.2		ss 71.5	ss 71.0	ss 71.0	ss 71.4								s 71.3		
		ss 72.3													
		st 73.5							ss 73.7	ss 73.8	s 73.6				
ss 74.2	st 74.5	s 74.2	ss 74.1	ss 74.1	s 74.4	s 74.5	s 74.3	s 74.3	ss 74.5	ss 74.4		s 74.4		s 74.5	sd 74.6
		ss 75.6					ss 75.7				sss 75.6				
	s 76.3	ss 76.1				ss 76.1			sss 75.9	sss 75.8					
st 77.1			ss 77.0	ss 76.9	s 77.2								s 77.0		
		st 78.1									ss 78.0				
s 79.0	st 79.0		s 78.6	s 78.6	st 78.9	st 79.1	st 79.0	st 78.8	st 78.8	st 78.9		st 79.0	sss 78.9	st 79.0	st 79.0
		st 80.6							ss 80.8	ss 80.6	s 80.4				
ss 82.6	ss 82.7	ss 82.1					sss 83.1	ss 83.0		sss 83.0		ss 83.0			
ss 83.6					sss 83.2	ss 83.2									
	s 84.5	st 84.9	sss 84.2	sss 84.3	sss 84.4	s 84.7	ss 84.3	s 84.4	s 84.2	ss 84.3	ss 84.7	ss 84.2		ss 84.5	ss 84.7
		s 85.6									sss 85.5	ss 85.7			
	s 86.3														
st 87.1	ss 87.4	st 87.4	s 86.9	ss 86.7	s 87.2	ss 87.2	s 87.2	s 87.1	ss 87.2	ss 87.1	ss 87.2	s 87.2	s 87.1	sss 87.3	
st 88.6	s 88.2		ss 88.4	sss 88.5	s 88.8								ss 88.7		
		st 90.1							s 90.0	ss 90.0	s 89.8				
		s 91.2									ss 91.3				
		s 91.8						ss 91.9	ss 91.9			ss 91.9			
						sss 92.0									
st 93.1	ss 93.6	st 93.0	ss 92.9	ss 93.0	s 93.2	ss 93.2	ssd 93.0	ss 92.8	s 92.9	s 92.8	ss 92.7	s 93.0	s 93.2	ssd 93.1	
							ss 94.7	sss 93.7				sss 93.7			
ss 95.6	sss 95.6														
		st 96.3							s 96.2	s 96.2	s 96.2				
s 98.2	st 98.8	st 98.0	ss 98.3	ss 98.2	s 98.4	s 98.7	s 98.4	s 98.5	s 98.2	s 98.2	s 97.9	s 98.7		s 98.7	
ss 99.2															
s 100.0	sss100.1		ss100.0	ss100.1	s 100.2	s100.5	s100.3	s100.1	s100.3	s100.2		s100.2		s100.3	
s 101.3	ss101.3												ss101.3		
	ss103.1	st 103.3			ss102.7	ss102.7	ss102.8	ss102.6		s102.7	ss103.2	s102.8			
	ss104.2	s104.5													

1060° war noch kein Sublimat von $CoCl_2$ zu bemerken. Die nach dem Erhitzen zurückgebliebene Substanz wurde röntgenographisch als Mullit erkannt. Eine weitere Probe von Präp. 1 wurde im Bombenrohr mit 1 %iger Salzsäure behandelt. Nach 3-stündiger Einwirkung bei 190° blieb ein farbloser Rückstand, der nach Ausweis der Röntgenaufnahme Sp. 14 Tab. III aus reinem $P\bar{y}$ bestand. Die Einwage für den Versuch betrug 0,1068 g Präp. 1, der Rückstand 0,0910 g $P\bar{y}$; es gingen also 14,8 % der Einwage in Lösung; dieser Anteil ist wohl ausschließlich dem Mullit zuzuschreiben.

Präp. 2 wurde bei 750° durch 10-stündiges Glühen hergestellt. Die Einwagen waren 0,6536 g $P\bar{y}$ und 1,1406 g $CoCl_2$. Die Röntgenaufnahme Sp. 5 zeigt ähnlich wie Präp. 1 (Sp. 4) $P\bar{y}$ und Mullit, der wieder ein - wenn auch weniger stark - aufgeweitetes Gitter hatte. Die $P\bar{y}$-Blättchen waren größtenteils erhalten geblieben, hatten aber eine lavendelblaue Farbe angenommen. Analyse: Einwage 0,1015 g, SiO_2 = 0,0691 g = 68,08 % = 4,00 Mole; Al_2O_3 = 0,2678 g Oxichinolat = 29,30 % Al_2O_3 = 1,02 Mol; Co = 0,0012 g = 1,18 % = 0,0717 Mol. Einwage zur Chlorbestimmung: 0,1015 g, gefunden 0,0022 g AgCl = 0,66 % Cl = 0,0663 Mol. Σ = 99,22 %.

Atomverhältnis Co : Cl = 1 : 0,93. Hier, wie auch bei den folgenden Analysen, erklärt sich die Differenz der Analysensumme an 100 aus dem wechselnden Gehalt der Präparate an hydratisierter Kieselsäure.

Mit Wasserstoff ließ sich Präp. 2 zu einem grauen Produkt reduzieren, das beim Oxydieren bei heller Rotglut an der Luft wieder blau wurde. Beim abermaligen Reduzieren im Wasserstoffstrom trat wieder der graue Farbton hervor. Die Reduktion wurde etwa von 650° an merklich, die Wiederoxydation von etwa 900° an. Ein Teil des Präparates 2 wurde im ganzen zweimal reduziert und wieder oxydiert und jedesmal der Chlorgehalt ermittelt. 1. Einwage vom reduzierten Präp. 2: 0,0930 g; gefunden 0,0020 g AgCl = 0,53 % Chlor. 2. Einwage von reduziertem und wiederoxydiertem Präp. 2: 0,0635 g; gefunden 0,0013 g Cl = 0,51 % Cl. 3. Einwage 0,0640 g je zweimal reduziertes und wiederoxydiertes Präp. 2; gefunden 0,0013 g AgCl = 0,50 % Cl. Der Chlorgehalt ändert sich also nur ganz geringfügig. Das oxydierte Produkt zeigte einen mehr hellblauen Farbton; es ließ sich jedoch durch erneute Behandlung im Wasserstoffstrom wieder in das graue Reduktionsprodukt verwandeln.

Präp. 3, das ebenfalls noch lavendelbau gefärbte $P\bar{y}$-Blättchen erkennen läßt, wurde durch 12-stündiges Erhitzen auf 790° dargestellt. Die Einwagen waren 0,4372 g $P\bar{y}$ und 0,9260 g $CoCl_2$. Ausbeute: 0,4420 g Präp. 3. Die Röntgenaufnahme Sp. 6 Tab. III zeigt wieder Mullit, der nun aber normale Gitterkonstanten besitzt (vgl. Mullit Sp. 2) und $P\bar{y}$, doch tritt jetzt der Mullit schon stärker hervor.

Analyse: Einwage 0,1060 g, SiO_2 = 0,0712 g = 67,20 % = 4,00 Mole; Al_2O_3 = 0,2808 g Aluminium-Oxychinolat = 29,75 % Al_2O_3 = 1,04 Mol; Co = 0,0014 g = 1,32 % = 0,08 Mol. Einwage zur Chlorbestimmung: 0,0900 g; gefunden 0,0036 g AgCl = 0,85 % Cl = 0,0855 Mol. Σ = 99,12 %. Atomverhältnis Co : Cl = 1 : 1,07. In Anbetracht der weitge-

henden Ähnlichkeit mit den Präparaten 1 und 2 wurde auf eingehendere Untersuchung der chemischen Eigenschaften verzichtet.

Präp. 4, das nach dem Verfahren von E. T h i l o (2) durch 4 1/2 stündiges Erhitzen im Stickstoffstrom bei 800° dargestellt war, läßt röntgenographisch normalen Mullit und $P\bar{y}$ erkennen, wobei der $P\bar{y}$ noch überwiegt. Die Einwagen für die Darstellung waren 0,8659 g $P\bar{y}$ und 1,6373 g $CoCl_2$. Die Ausbeute entsprach der angewandten $P\bar{y}$-Menge. Das Präparat zeigt lavendelblaue Farbe, die $P\bar{y}$-Blättchen sind größtenteils noch erhalten.

Analyse: Einwage 0,0869 g; SiO_2 = 0,0583 g = 67,09 % = 4,00 Mole; Al_2O_3 = 0,2324 g Aluminium-Oxychinolat = 29,70 % = 1,044 Mol; Co = 0,0015 g = 1,73 % = 0,106 Mol. Einwage zur Chlorbestimmung 0,0517 g; gefunden 0,0028 g AgCl = 1,36 % Cl = 0,137 Mol. Σ = 99,91 %. Atomverhältnis Co : Cl = 1 : 1,31.

Der Reduktionsversuch mit Wasserstoff ergab ein Produkt von rein grauer Farbe, das beim Erhitzen an der Luft wieder lavendelblau wurde. Ein Teil von Präp. 4 wurde im Bombenrohr mit 1 n - Salzsäure 3 Stunden auf 240° erhitzt. Der Rückstand war farblos und ließ die Blättchen vom $P\bar{y}$ erkennen. Das Röntgenbild des Rückstandes zeigte $P\bar{y}$-Interferenzen. Der Mullit wurde also vollständig gelöst. Die Einwage betrug 0,0891 g Präp. 4, der Rückstand 0,0590 g $P\bar{y}$ = 66,3 % der Einwage. Zum Vergleich wurde unter den gleichen Versuchsbedingungen die Löslichkeit des $P\bar{y}$ untersucht. $P\bar{y}$-Einwage 0,1682 g, Rückstand 0,1422 g $P\bar{y}$ = 84,5 %. Dieser Versuch zeigt, daß der $P\bar{y}$ von 1 n - Salzsäure erheblich weniger als der bei niedrigen Temperaturen gebildete Mullit angegriffen wird. Die Löslichkeit von Präp. 4 in 2 %iger Natronlauge ergab sich nach 2 stündiger Behandlung auf dem Wasserbad - wobei das verdampfte Wasser stets ergänzt wurde - zu 47,4 % der Einwage. Die Einwage war 0,0910 g, der Rückstand 0,0478 g. Verlust also 47,4 %. Das Röntgenbild des Rückstandes ließ Mullit und $P\bar{y}$ erkennen. Da bei der Mullitbildung nach der Gleichung

$$3\ P\bar{y} \;=\; 3\ Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2 + 10\ SiO_2$$

viel Siliziumdioxyd entsteht, war zu erwarten, daß bei der Natronlaugebehandlung in erster Linie Kieselsäure in Lösung geht. Aus der Analyse des in Lösung gegangenen Anteils geht hervor, daß dies auch der Fall ist. In Lösung gingen 0,0386 g SiO_2 und 0,0033 g Al_2O_3, entsprechend 89,4 % SiO_2 und 7,65 % Al_2O_3. Beim Erhitzen einer Probe von Präp. 4 auf 1000° im hochevakuierten Quarzröhrchen ließ sich nach 6 Stunden an der Spitze des Röhrchens ein Sublimat von $CoCl_2$ erkennen. Dabei wurde das Quarzröhrchen, um eine Abscheidung des $CoCl_2$ an den kühleren Stellen desselben zu erleichtern, so aufgestellt, daß seine Spitze in das Deckelloch des Ofens ragte. Das absublimierte $CoCl_2$ wurde zu 2,6 mg bestimmt, d. s. 1,43 % der Einwage, die 0,1814 g betrug. Die Farbe des Rückstandes war im Vergleich zur ursprünglichen etwas heller geworden. Dieser Versuch ist von besonderer Bedeutung, da er den direkten Beweis für eine feste Adsorbtion von $CoCl_2$ an die Umsetzungsprodukte der Reaktion $P\bar{y}$ - $CoCl_2$ liefert. Es sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, daß durch Kochen der lavendelblauen Präparate mit 6 %iger Salzsäure kein $CoCl_2$ herausgelöst wird.

Präp. 5 wurde durch 10-stündiges Erhitzen auf 820° hergestellt. Die Einwagen waren 0,5418 g Pȳ und 1,5888 g $CoCl_2$, die Ausbeute 0,5498 g. Das lavendelblaue Produkt ließ noch einzelne Pȳ-Blättchen erkennen. Die Röntgenaufnahme zeigt deutlich das stärkere Hervortreten des normalen Mullits, während die Intensität der Pȳ-Interferenzen schwächer geworden ist. Die Analyse ergab bei einer Einwage von 0,0972 g folgende Werte: SiO_2 = 0,0622 g = 68,18 % = 4,00 Mole; Al_2O_3 = 0,2608 g Al-Oxychinolat = 27,79 % Al_2O_3 = 1,028 Mol; Co = 0,0011 g = 1,13 % = 0,068 Mol. Einwage zur Chlorbestimmung 0,0861 g; gefunden 0,0031 g AgCl = 0,89 % Cl = 0,0883 Mol. Σ = 99,93 %. Atomverhältnis Co : Cl = 1 : 1,30. Chemische Versuche wurden mit diesem Präparat nicht ausgeführt.

Präp. 6, das durch 20-stündiges Erhitzen auf 870° hergestellt wurde, zeigte einen etwas stumpfen, lavendelblauen Farbton; die Pȳ-Blättchen fehlen jetzt vollkommen. Die Einwagen waren 0,5182 g Pȳ und 1,1134 g $CoCl_2$, die Ausbeute 0,5308 g Pȳ g. Die Röntgenaufnahme Sp. 7 Tab. III ergab das Vorliegen von fast reinem normal ausgebildeten Mullit, da, mit Ausnahme einer Linie (36,3), die wahrscheinlich dem Pȳ zukommt, alle Interferenzen dem Mullit zugeordnet werden können.

Die Analyse ergab bei einer Einwage von 0,1082 g die Werte: SiO_2 = 0,0714 g = 66,10 % = 4,00 Mole; Al_2O_3 = 0,2886 g Al-Oxychinolat = 29,61 % Al_2O_3 = 1,056 Mol; Co = 0,0021 g = 1,94 % = 0,1193 Mol. Einwage zur Chlorbestimmung 0,0910 g; gefunden 0,0065 g AgCl = 1,77 % Cl = 0,182 Mol. Σ = 99,38 %. Atomverhältnis Co : Cl = 1 : 1,47. Mit einem Teil des Präp. 6 - Einwage 0,1062 g - wurde ein Sublimierversuch ausgeführt. Nach 5-stündigem Erhitzen im hochevakuierten Quarzröhrchen auf 1000° waren 0,0012 g $CoCl_2$ = 1,13 % $CoCl_2$ heraussublimiert, entsprechend 0,62 % Co und 0,51 % Co des analytisch gefundenen Cl bzw. Co-Wertes. Die Röntgenaufnahme des Rückstandes zeigt das Interferenzbild des Mullits. Überraschend gering war bei Präp. 6 die Löslichkeit in ln-Salzsäure bei 200° im Bombenrohr. Nach 3-stündiger Behandlung gingen nur 14 % der eingewogenen Substanz in Lösung. Einwage 0,0591 g, Rückstand 0,0518 g. Die Röntgenaufnahme des noch blau gefärbten Rückstandes zeigt keine Veränderungen in der Linienlage gegenüber der des unbehandelten Präp. 6, Sp. 7. Der Mullit ist also nach 20-stündigem Erhitzen auf 870° gegen ln-Salzsäure schon recht widerstandsfähig geworden.

Das bei der verhältnismäßig niedrigen Temperatur (Präp. 1) von 740° unerwartete Auftreten von Mullit mit einem allerdings etwas aufgeweiteten Gitter ließ die Frage entstehen, ob der Pȳ durch entsprechend langes Erhitzen auf 740° unter der Einwirkung des schmelzenden $CoCl_2$ vollständig in Mullit umgewandelt wird. Wie die Röntgenaufnahme Sp. 8 zeigt, ist das bei dem 75 Stunden auf 740° erhitzten Präp. 7 tatsächlich der Fall: es liegt jetzt nur noch Mullit, und zwar mit normal ausgebildetem Gitter vor. Das Präparat zeigt die gleiche lavendelblaue Farbe wie Präp. 1, nur noch intensiver. Die Einwagen waren 0,4286 g Pȳ und 1,3356 g $CoCl_2$, die Ausbeute entsprach der eingewogenen Pȳ-Menge.

Die Analyse ergab für eine Einwage von 0,0981 g folgende Werte: SiO_2 = 0,0663 g = 67,58 % = 4,00 Mole; Al_2O_3 = 0,2578 g Al-Oxychinolat = 29,17 % Al_2O_3 = 1,016 Mol; Co = 0,0022 g = 2,24 % Co = 0,135 Mol. Einwage zur Chlorbestimmung: 0,0719 g; gefunden 0,0038 g AgCl = 0,96 % Cl = 0,096 Mol. Σ = 99,95 %. Atomverhältnis Co : Cl = 1 : 0,71. Aus den Analysendaten geht hervor, daß in diesem Präparat mehr Kobalt (Chlor) enthalten ist, als in den vorher beschriebenen Stoffen, was dem vollständigen Umsatz des $P\bar{y}$ in Mullit und Siliziumdioxyd entspricht. Die in der gleichen Weise wie bei den übrigen Präparaten durchgeführten Reduktions-Oxydationsversuche ergaben, daß sich auch dieses auf der Debye-Aufnahme nur Mullit zeigende Präparat zu einem grauen Produkt reduzieren läßt und durch Glühen an der Luft bei etwa 900° wieder in das lavendelfarbene ursprüngliche Material zurückverwandelt werden kann. Diese Oxydation wurde sechsmal wiederholt, ohne daß eine Abschwächung des Effektes eintrat.

Ein Teil von Präp. 7 wurde im hochevakuierten Quarzröhrchen 3 Stunden auf 1070° erhitzt; es trat jedoch trotz des hohen Kobaltgehaltes kein $CoCl_2$ als Sublimat auf. Die Röntgenaufnahme des Rückstandes ergab unveränderten Mullit. Der Versuch, im Bombenrohr mit 1n-Salzsäure bei 200° aus Präp. 7 das $CoCl_2$ herauszulösen, zeigte insofern ein überraschendes Ergebnis, als der ganz schwach blau gefärbte Rückstand sich als röntgenographisch amorph erwies. Der bei der für Mullit ungewöhnlich niedrigen Entstehungstemperatur von 740° gebildete Mullit ist offenbar noch so feinkristallin, daß er von der Salzsäure unter den angewandten Bedingungen zersetzt wird. Hierbei entsteht amorphe Kieselsäure nach der Gleichung

$$3\ Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2 + 18\ HCl = 6\ AlCl_3 + 9\ H_2O + 2\ SiO_2 \cdot$$

Außerdem bleibt auch die bei der Mullitbildung aus dem $P\bar{y}$ gebildete Kieselsäure amorph zurück. Die Einwage für den Versuch war 0,0478 g, ungelöst blieben 0,0344 g, so daß 28,2 % der Einwage in Lösung gingen; das ist annähernd der gesamte Al-Gehalt (theoretisch 29,8 %) des Präp. 7. Der Rückstand bestand aus einem fast weißen, harten Pulver, das beim Abrauchen mit Flußsäure einen geringen Rückstand von Kobaltspinell hinterließ. Einwage 0,0201 g, Rückstand 0,0010 g = 5 % der Einwage. Im Bombenrohr entstand also fast reine amorphe Kieselsäure. Dem entspricht, daß die Differenz des Rückstandes im Bombenrohr von 0,0344 g und des Flußsäurerückstandes einen Kieselsäuregehalt von 68,5 % ergibt, während im Analysengang 67,58 % gefunden wurden. Als wesentliches Ergebnis erbrachte Präp. 7 den Beweis, daß der $P\bar{y}$ unter der Einwirkung des geschmolzenen $CoCl_2$ schon bei 740° unter Bildung von Mullit vollständig zerstört wird.

b) Der Reaktionsverlauf von 920° an

Präp. 8, das durch 15-stündiges Erhitzen auf 920° hergestellt wurde, war im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Präparaten von stumpfer blaßblauer Farbe. Die Einwagen waren 0,4986 g $P\bar{y}$ und 1,5348 g $CoCl_2$, die Ausbeute 0,5148 g. Nach Ausweis der Röntgenaufnahme Sp. 9 besteht Präp. 8 zum großen Teil aus Mullit; daneben ist etwas Christobalit zu erkennen, der sich

aus dem unterhalb 920° amorph vorliegenden Siliziumdioxyd, das beim Zerfall des Py in Mullit entsteht, gebildet hat; eine Analyse wurde von Präp. 8 nicht ausgeführt.

Das bei 970° und 30-stündiger Glühdauer hergestellte Präp. 9 ist ebenfalls von blaßblauer Farbe. Die Einwagen betrugen 0,7088 g Py und 1,7142 g $CoCl_2$. Das Röntgendiagramm Sp. 10 beweist das Vorliegen von Mullit und Christobalit. Der Christobalit tritt hier sehr deutlich hervor. Eine Probe von Präp. 9 wurde mit 2 %iger Natronlauge 2 Stunden auf dem Wasserbad behandelt. Einwage: 0,1022 g, Rückstand 0,0534 g. In Lösung gingen 0,0488 = 47,8 % der Einwage. Bei dem theoretischen Gehalt von 10 Mol Kieselsäure hätten 58,7 % des eingewogenen Präparates in Lösung gehen sollen. Die Analyse des in Lösung gegangenen Anteils ergab 93,50 % SiO_2 und 2,82 % Al_2O_3, ein Beweis, daß wirklich vorzugsweise, wenn auch nicht vollständig, die Kieselsäure gelöst wurde. Auch das $CoCl_2$ wurde zum größten Teil herausgelöst, da der Rückstand des mit 2 %iger Natronlauge behandelten Präparates fast farblos war. Röntgenographisch bestand der Rückstand aus Mullit.

Als letztes Präparat dieser Versuchsreihe wurde Präp. 10 untersucht, das durch 9-stündiges Erhitzen auf 1020° hergestellt worden war. Die Einwagen waren 0,4812 g Py und 1,1644 g $CoCl_2$. Das Produkt zeigte große Härte und war von schwach bläulicher Farbe, hatte also offenbar nur wenig $CoCl_2$ aufgenommen. Die Röntgenaufnahme Sp. 11 zeigt gut ausgebildeten Mullit und Christobalit. Analyse: Einwage 0,0510 g; gefunden SiO_2 = 0,0346 g = 67,84 % = 4,00 Mole. Co = 0,0010 g = 0,92 % = 0,055 Mol. Einwage zur Chlorbestimmung 0,0753 g; gefunden 0,0014 g AgCl = 0,46 % Cl = 0,046 Mol. Atomverhältnis Co : Cl = 1 : 0,83.

Eine Probe von Präp. 10 wurde auf dem Wasserbad 2 Stunden mit 2 %iger Natronlauge behandelt. Einwage 0,1014 g, Rückstand 0,0430 g; in Lösung gingen also 0,0584 g = 57,5 %, das ist nahezu der theoretische Wert der für 10 SiO_2 58,7 % beträgt. Der in Lösung gegangene Teil bestand zu 92,5 % aus Kieselsäure und zu 1,89 % aus Al_2O_3. Der bei der Natronlaugebehandlung als Rückstand verbliebene Anteil von 42,4 % (theoretisch 41,7 % = 1 Mol Mullit) war fast farblos und wurde röntgenographisch als Mullit - ohne Christoballit - identifiziert (Sp. 13). Der Christobalit ist also bei der Natronlaugebehandlung beinahe vollständig gelöst worden. (3 sehr schwache Linien: 27,4, 85,7, 91,9 sind wahrscheinlich noch dem Christobalit zuzuschreiben.)

Eine andere Probe von Präp. 10 wurde mit 1n-Salzsäure bei 200° im Bombenrohr behandelt. Nach 3 Stunden verblieb ein rein weißer Rückstand, der eine beträchtliche Härte aufwies. Die Röntgenaufnahme Sp. 12 läßt reinen Christobalit erkennen, der Mullit muß also vollständig gelöst worden sein. Einwage 0,1092 g, Rückstand 0,0694 g = 65,5 %. Theoretisch, d.h. bei der angenommenen Zusammensetzung 1 Mullit - 10 SiO_2, sollten 58,5 % als Rückstand bleiben. Im Gegensatz zu Präp. 6 scheint hier der Mullit kristallographisch nicht so gut ausgebildet zu sein, weil die Glühdauer nur 9 Stunden betrug.

c) Die Einwirkung des $CoCl_2$ auf thermisch zersetzten $P\bar{y}$

Im Anschluß an die Versuche über die Reaktion des $P\bar{y}$ mit $CoCl_2$ sollte festgestellt werden, ob auch das thermische Zersetzungsprodukt des $P\bar{y}$ - das ja aus 1 Mol Mullit und 10 Mol SiO_2 besteht - $CoCl_2$ aufzunehmen vermag. Das durch 5-stündiges Erhitzen von $P\bar{y}$ auf 1200° gebildete Zersetzungsprodukt ließ röntgenographisch nur Mullit erkennen; das Siliziumdioxyd muß also noch amorph vorliegen. Ein Teil des thermisch zersetzten $P\bar{y}$ wurde mit überschüssigem $CoCl_2$ im evakuierten Bergkristallröhrchen 10 Stunden auf 750° erhitzt. Einwagen: 0,5517 g zersetzter $P\bar{y}$ und 1,1216 g $CoCl_2$, Ausbeute 0,5548 g. Das erhaltene Produkt zeigte eine ähnliche, etwas stumpfere lavendelblaue Farbe wie die Umsetzungsprodukte der Reihe $P\bar{y}$ - $CoCl_2$. Die Röntgenaufnahme Sp. 16 zeigt nur Linien des Mullits und ist identisch mit dem thermisch zersetzten $P\bar{y}$. Mit Wasserstoff läßt sich das entstandene blaue Produkt ebenfalls zu einem grauen Stoff reduzieren, der beim Glühen an der Luft wieder blau wird. Die Chlorbestimmung ergab 0,44 % Cl, Einwage 0,1122 g; gefunden 0,0020 g AgCl = 0,44 % Cl.

Das Produkt zeigt also die gleiche Fähigkeit, $CoCl_2$ aufzunehmen, wie die vorher beschriebenen Präparate und liefert den Beweis, daß die Anwesenheit des $P\bar{y}$ für die Bildung der lavendelblauen Präparate nicht unbedingt notwendig ist.

3. Zusammenfassung der Versuchsergebnisse der Reaktion $P\bar{y}$ + $CoCl_2$

a) Röntgenographische Untersuchung

Ein klares Bild der Reaktion $P\bar{y}$ - $CoCl_2$ ergibt sich aus den Röntgenaufnahmen: der $P\bar{y}$ zerfällt unter der Einwirkung des geschmolzenen $CoCl_2$ schon bei 740° bei genügend langer Glühdauer vollständig nach der Gleichung

$$3\ Al_2O_3 \cdot 4\ SiO_2 \quad = \quad 3\ Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2 + 10\ SiO_2$$

in Mullit und Siliziumdioxyd, das der niedrigen Temperatur wegen zunächst amorph ist, d. h. es tritt röntgenographisch nicht in Erscheinung. Die Röntgenaufnahmen der Präparate 1 und 2 (Tab. III, Sp. 4 u. 5) zeigen ein auffallend diffuses Aussehen: der $P\bar{y}$ ist zum größten Teil zerfallen, während der Mullit erst im Entstehen begriffen ist. (Vgl. auch die Ausführungen unter Abschnitt E.) Der Mullit hat, wenn er in relativ kurzer Zeit bei Temperaturen bis zu 750° entstanden ist, ein leicht aufgeweitetes Gitter. Bei langer Reaktionsdauer oder bei höheren Temperaturen (790° und höher) bildet sich Mullit mit normalen Gitterkonstanten. Von 920° an entsteht Christobalit (Sp. 9), der dann bei 970° neben Mullit sehr deutlich ausgeprägt auftritt (Sp. 10). Eine weitere Temperaturerhöhung auf 1020° ändert nichts mehr an dem Röntgenbild (Sp. 11). Mullit und Christobalit sind also die stabilen Endprodukte der Reaktion $P\bar{y}$ + $CoCl_2$. Besonders auffallend ist das Auftreten von Mullit und Christobalit bei Temperaturen, bei denen aus $P\bar{y}$ normalerweise keine Mullit- bzw. Christobalitbildung stattfindet. So entsteht Mullit nach den Untersuchungen von E. Thilo und H. Schünemann (1) aus reinem $P\bar{y}$ erst bei 1150° und Christobalit von 1200° an, während jetzt bei Zusatz von $CoCl_2$ zum $P\bar{y}$ die entsprechenden Temperatu-

Tabelle IV

Uebersicht über die Präparate der Reaktion Pȳ - $CoCl_2$

Analysen:

Präp. Nr.	Glühdauer h	Glühtemp. T	Farbe und Beschaffenheit	Röntgenogr. Untersuchung: Film Sp. in Tab. III	Röntgenogr. Untersuchung: nachgew. Substanz.	Behandlung mit: 2 % NaOH	Behandlung mit: lnHCl im Bombenrohr	Behandlung mit: H_2	Sublimierversuche	%SiO_2	Mol%	%Al_2O_3	Mol%	SiO_2= 4.00	%Co	Atom% Co.	SiO_2= 4.00	% Cl	Atom % Cl	SiO_2= 4.00	Atomverhältnis Co : Cl	Σ %
1	11	740	lavendelbl. Pȳ-Blättchen	4	Pȳ u. Mullit		farbloser Rückstand: Pȳ	1/2 Std. 650° grau	10^h 1060° kein Sublimat Rckstd. Mullit	68.47	1.14	-	-	-	1.15	0.0195	0.070	0.55	0.6155	0.055	1:0.795	-
2	10	750	lavendelbl. Pȳ-Blättchen	5	Pȳ u. Mullit			1/4h 650° graublau		68.08	1.153	29.30	0.287	1.02	1.18	0.020	0.072	0.66	0.0186	0.066	1:0.93	99.22
3	12	790	lavendelbl. Substanz	6	Pȳ u. Mullit					67.20	1.12	29.75	0.291	1.04	1.32	0.0224	0.08	0.85	0.0239	0.089	1:1.07	99.12
4	$4\frac{1}{2}$	800	lavendelbl. Sbstz.		Pȳ u. Mullit	Rückstd. schwach graublau 47,4% in Lsg.	farbl. Rückstd. Pȳ	1/4h 650° grau	2.6 mg $CoCl_2$ absubl.=0.79% Cl u.0.65% Co 6^h 1000°	67.09	1.115	29.70	0.292	1.044	1.73	0.0293	0.106	1.36	0.0384	0.137	1:1.31	99.91
5	10	820	schwach lavendelbl.		Pȳ u. Mullit					68.18	1.135	29.78	0.292	1.03	1.13	0.0192	0.0675	0.89	0.025	0.084	1:1.30	99.93
6	20	870	lavendelbl.		Mullit		Rckstd. schwachblau SiO_2, Mullit		1.2 mg $CoCl_2$ absublimiert 5^h 1000°	66.10	1.10	29.61	0.201	1.056	1.94	0.033	0.1193	1.73	0.049	0.177	1:1.47	99.31
7	75	740	gleichmäßig lavendelbl. (kein Pȳ)	8	Mullit		farbl. Rckstd. amorph. SiO_2	$1/2^h$ 700° grau	3^h 1070° kein Sublimat Rckstd. Mullit	67.58	1.13	29.17	0.288	1.016	2.24	0.038	0.135	0.96	0.027	0.096	1:0.71	99.95
8	15	920	stumpf blaßblau	9	Mullit u. Christobalit																	
9	30	970	sehr blaßblau	10	Mullit u. Christobalit	farbl. Rckstd. v. Mullit 47,8% in Lsg.																
10	9	1020	sehr blaßblau	11	Mullit u. Christobalit	farbl. Rckstd. v. Mullit 57,5 % i. Lsg.	farbl. Rckstd. v. Christobalit			67.84	1.13	-	-	-	0.92	0.0156	0.055	0.46	0.013	0.046	1:0.83	-

ren 740° bzw. 920° sind. Dieser Befund entspricht den bei der Reaktion mit MgO gemachten Beobachtungen und dem Ergebnis der Untersuchungen von C. W. P a r m e l e e und L. R. B a r r e t t (14), die bei Zusatz von Vanadiumpentoxyd und Wolframtrioxyd zum Pyrophyllit ebenfalls das Auftreten von Mullit und Christobalit unterhalb der normalen Zersetzungstemperatur beobachten konnten. Bei Zusatz von 5 Mol% Vanadiumpentoxyd bzw. 2 1/2 Mol% Wolframtrioxyd zum Pyrophyllit fanden die genannten Autoren, daß Mullit und Christobalit bereits bei 1000° auftreten.

b) Chemisches Verhalten der hergestellten Präparate

1. Analyse

Wie aus der Übersichtstabelle IV hervorgeht, weichen die Reaktionsprodukte in ihrer prozentualen Zusammensetzung nur unerheblich von der des $P\bar{y}$ ab. Das ist auch zu erwarten, da ja - abgesehen von einem kleinen Teil der Kieselsäure, die beim Behandeln der Präparate mit 6 %iger Salzsäure gelöst wird, - keine Substanzverluste und auch keine größere Substanzvermehrung durch das einwandernde $CoCl_2$ erfolgt. Auffallend ist, daß das Atomverhältnis Co : Cl keineswegs 1 : 2 ist, sondern fast stets angenähert 1 : 1. Bei einigen Präparaten (Tab. IV, Präp. 1, 2, 7) ist der Gehalt an Atomprozent Co, bezogen auf Co = 1, größer, bei anderen kleiner als 1 : 1 (Präp. 4, 5, 6).

2. Sublimierversuche

Die Bedeutung dieser Abweichungen vom Atomzahlenverhältnis Co : Cl = 1 : 1 geht aus den Sublimierversuchen hervor. Während aus Präp. 1 und 7 kein $CoCl_2$ heraussublimiert werden konnte, war dies bei den Präparaten 4 und 6 der Fall. Wie ein Blick auf die Tab. IV lehrt, sind dies gerade diejenigen Präparate, die den höchsten Cl-Gehalt haben - 1,36 % bzw. 1,73 % Cl - und bei denen das Atomverhältnis Co : Cl = 1 : 1 am meisten unterschritten wird, bei Präp. 4 : Co : Cl = 1 : 1,31 und bei Präp. 6 : Co : Cl = 1 : 1,47. Dieser Befund wird verständlich, wenn man annimmt, daß in den Präparaten 4 und 6 ein Teil des Kobalts und Chlors als unverändertes $CoCl_2$ vorhanden ist, während der übrige Teil des Co und Cl in besonderer Art gebunden vorliegen muß. Merkwürdig ist bei den Präparaten 4 und 6 die außerordentlich feste Adsorbtion des $CoCl_2$. Selbst durch längeres Kochen mit 12 %iger Salzsäure geht keine Spur Kobalt in Lösung. Die gleiche Resistenz gegen Salzsäure zeigen auch alle anderen Reaktionsprodukte. Die rechnerische Auswertung der Sublimierversuche ergibt, daß sich das Atomverhältnis Co : Cl nach der Absublimation des $CoCl_2$ erheblich geändert hat: Präparat 4 vor der Sublimation: Co : Cl = 1 : 1,31, nachher Co : Cl = 1 : 0,875, Präparat 6 vorher Co : Cl = 1 : 1,47, nachher Co : Cl = 1 : 1,29. Bei dem letzten Präparat ist die Sublimation offensichtlich zu früh abgebrochen worden.

3. Die Behandlung mit 2 %iger Natronlauge

Bis jetzt war es noch nicht möglich, irgend welche Aussagen darüber zu machen, welcher Stoff oder welche Stoffe das $CoCl_2$ bzw. Co und Cl aufnehmen: ob es der $P\bar{y}$ selbst ist oder seine Zer-

setzungsprodukte, das amorphe Siliziumdioxyd, der Mullit oder der Christobalit, war von vornherein nicht zu entscheiden. Der Christobalit scheidet als Träger des $CoCl_2$ aus auf Grund der Beobachtung, daß die Farbe der bis 870^0 tief lavendelblau gefärbten Präparate bei 920^0 merklich abblaßt. Das ist aber gerade die Temperatur, bei der sich das bis dahin amorphe Siliziumdioxyd nach Ausweis der Röntgenaufnahme Sp. 9, Tab. III unter den hier herrschenden Bedingungen in Christobalit umwandelt. Weiter lieferten die Ergebnisse der Lösungsversuche mit 2 %iger Natronlauge den Beweis, daß auch der Mullit nicht der Träger der lavendelblauen Farbe sein kann; denn es ergab sich, wie oben schon angedeutet, daß der nach der Natronlaugebehandlung zurückbleibende Mullit fast vollkommen farblos ist, während das Siliziumdioxyd zusammen mit dem Kobalt und Chlor in Lösung geht. Wäre der Mullit der Träger des Kobalt und Chlor und damit der lavendelblauen Farbe, so hätte der Rückstand gefärbt sein müssen. Somit konnte neben dem $P\bar{y}$ nur noch das amorphe Siliziumdioxyd der Träger des chemisch gebundenen Co und Cl sein. Dem Augenschein und dem mikroskopischen Befund nach ist der $P\bar{y}$ nach Behandlung mit $CoCl_2$ eindeutig blau gefärbt; ob er aber der alleinige Träger der typisch lavendelblauen Farbe ist, erscheint zumindest fraglich, denn auch Präparate, die mikroskopisch und röntgenographisch keinen $P\bar{y}$ mehr enthalten, haben die typisch lavendelblaue Farbe, die somit auch am amorphen Siliziumdioxyd haften muß. Es ist wahrscheinlich, daß das blaufärbende $CoCl_2$ - soweit es absublimierbar ist - in seinem Hauptteil in die Blättchen des $P\bar{y}$ mechanisch eingelagert ist; das nicht absublimierbare Co und Cl muß sicherlich zum größten Teil am amorphen SiO_2 haften.

4. Behandlung mit 1n-Salzsäure im Bombenrohr bei 200^0

Da bei Lösungsversuchen mit verdünnter Salzsäure unter normalen Bedingungen keine Veränderung der Reaktionsprodukte stattfand, wurde die Einwirkung von 1n-Salzsäure im Bombenrohr untersucht. Der nach der Reaktion im Bombenrohr verbleibende Rückstand war fast immer farblos und bestand je nach der Temperatur, bei der die Produkte hergestellt waren, aus $P\bar{y}$ (Präp. 1), aus nahezu reiner amorpher Kieselsäure (Präp. 7) oder aus Christobalit (Präp. 9). Das Kobalt war bei Salzsäurebehandlung im Bombenrohr also stets in Lösung gegangen. Überraschend erschien zunächst die leichte Angreifbarkeit des Mullits, der unter den Versuchsbedingungen fast immer vollständig gelöst wurde. Wenn man aber bedenkt, daß der Mullit bei ungewöhnlich niedriger Temperatur entstanden war und somit sich noch in sehr kleinen Kristallen und feinster Verteilung vorfindet, wird seine Unbeständigkeit gegen Salzsäure verständlicher.

5. Das Atomverhältnis Co : Cl in den Reaktionsprodukten

Es ist auffallend, daß in den meisten Präparaten das Atomverhältnis von Co : Cl sehr nahe bei 1 : 1 liegt. Bei den Präparaten, in denen das nicht der Fall war, ließ sich zeigen, daß sich aus ihnen bei 1000^0 $CoCl_2$ absublimieren läßt, und zwar in einem solchen Maße, daß im zurückbleibenden Produkt auch wieder das Verhältnis Co : Cl = 1 : 1 sehr nahe erreicht wird. Für die exakte Deutung dieser Beobachtung gibt es auf Grund der bisher ausgeführten Versuche nicht genügend Anhaltspunkte. Daß aber die merkwürdigen Resultate der Reduktion und Oxydation dem

an die amorphe Kieselsäure gebundenen Co und Cl zukommen, zeigte das Verhalten eines früher von E. T h i l o (2) hergestellten Präparates, das aus amorphem, bei 900° geglühten Siliziumdioxyd (Kahlbaum 99,91 %) und $CoCl_2$ durch 6-stündiges Erhitzen auf 810° im Stickstoffstrom erhalten worden war. Dieses Präparat zeigte die gleiche lavendelblaue Farbe wie die bei der Reaktion des $P\bar{y}$ mit $CoCl_2$ gewonnenen Produkte. Der Kobalt-Gehalt ergab sich zu 4,095 % = 0,0697 Atomprozent, der Chlorgehalt zu 3,31 % = 0,0934 Atomprozent. Das Atomverhältnis Co : Cl war somit 1 : 1,34. Einwage zur Co-Bestimmung: 0,0502 g. Flußsäurerückstand = 0,0028 g Co_3O_4 = 4,095 % Co. Einwage zur Cl-Bestimmung: 0,0696 g = 0,0093 g AgCl = 3,31 % Cl. Beim Kochen mit 12 %iger Salzsäure gab auch dieses Präparat kein Kobalt ab. Ferner zeigt es den schon vorher beschriebenen Reduktionseffekt im Wasserstoffstrom besonders klar. Der reduzierte Stoff ist rein grau und erhält sowohl beim Glühen an der Luft als auch beim Erhitzen im Stickstoffstrom auf helle Rotglut seine blaue Farbe wieder zurück. Das Reduzieren und anschließende Glühen bis zum Wiedererscheinen der lavendelblauen Färbung konnte beliebig oft wiederholt werden, ohne daß sich ein merkbares Nachlassen in der Farbintensität des Stoffes gezeigt hätte. Wie die Chlor-Bestimmung einer reduzierten-geglühten und wieder reduzierten Probe des Präparates zeigt, wird der Cl-Gehalt durch diese Operationen nicht verändert: Einwage: 0,0134 g; gefunden 0,0018 g = 3,32 % Cl. Auch das reduzierte Produkt ist gegen kochende Salzsäure resistent: Kobalt wird dabei nicht abgegeben. Das Verhalten dieses aus Kieselsäure und $CoCl_2$ bei 800° hergestellten Präparates ist in seinen Eigenschaften somit identisch mit dem Träger der lavendelblauen Farbe in den Reaktionsprodukten des $P\bar{y}$ mit $CoCl_2$ und beweist, daß der Träger der lavendelblauen Farbe tatsächlich im wesentlichen die amorphe Kieselsäure ist. Es lag nicht im Rahmen dieser Untersuchung, das Verhalten dieser Co-Cl-haltigen Stoffe experimentell näher zu untersuchen. Weitere Versuche müssen ausgeführt werden, um die merkwürdigen Eigenschaften dieser Substanz verständlich zu machen.

D. Die Reaktion des wasserfreien Pyrophyllits mit $MgCl_2$

Wie die Untersuchungen von E. T h i l o und H. S c h ü n e m a n n (1) zeigten, entsteht beim Erhitzen von natürlichem Pyrophyllit mit wasserfreiem Magnesiumchlorid neben Siliziumdioxyd Kordierit nach der Gleichung:

$$2\ Al_2(Si_4O_{10})\ (OH)_2 + 2\ MgCl_2 = Mg_2Al_4Si_5O_{18} + 3\ SiO_2.$$

Die Bildung des Kordierits aus natürlichem Pyrophyllit und Magnesiumchlorid erklärt sich damit, daß sich - ähnlich wie bei den analogen Versuchen der gleichen Autoren mit Kobaltchlorid - das beim Erhitzen des Pyrophyllits entstehende Wasser mit dem Magnesiumchlorid zu Salzsäure und Magnesiumoxyd umsetzt. Das Unerwartete ist nun, daß sich das Magnesiumoxyd bei Gegenwart von Magnesiumchlorid mit dem $P\bar{y}$, wie in Teil A dieser Arbeit beschrieben, nicht zu Magnesiumspinell vereinigt, sondern unter der Einwirkung des überschüssigen Magnesiumchlorids Kordierit bildet. Nach die-

sem Ergebnis war daher anzunehmen, daß der Py sich mit Magnesiumchlorid unter Ausschluß von Wasser keinen Kordierit liefert.

Durch die nachstehend aufgeführten Versuche zur Reaktion Py + $MgCl_2$, die in der gleichen Weise ausgeführt wurden wie früher von E. Thilo und H. Schünemann (1) für die Umsetzung des natürlichen Pyrophyllits mit Kobaltchlorid und Magnesiumchlorid beschrieben, wird diese Annahme bestätigt. Der in ein Schiffchen eingewogene Py wurde mit der 4 - 5 - fachen molaren Menge wasserfreien Ammonkarnallits $NH_4Cl \cdot MgCl_2$ überschichtet und anschließend in der Trockenpistole über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Im elektrisch beheizten Quarzrohr wurde im trockenen sauerstoffreien Stickstoffstrom der Ammonkarnallit durch Absublimieren von Ammonchlorid bei 400° zersetzt, wobei reines wasserfreies Magnesiumchlorid zurückblieb. Erst dann wurde die Temperatur auf die eigentliche Reaktionstemperatur von 800° - 900° gesteigert. Nach beendeter Reaktion wurden alle Präparate zur Befreiung von überschüssigem Magnesiumchlorid zunächst mit Wasser und anschließend mit 3 %iger Salzsäure ausgekocht.

Die Einwagen für das 1. Präparat betrugen 0,6209 Py und 1,5624 g Ammonkarnallit, entsprechend einem molaren Verhältnis von etwa 1 : 5. Das Präparat wurde im Quarzrohr 5 Stunden auf 800° erhitzt, wobei eine geringe Entwicklung von Salzsäuregas beobachtet wurde. Die Röntgenaufnahme Sp. 4 (Tabelle V) des weißen, glanzlosen Produktes ergab das Vorliegen von Kordierit und Mullit. Das Auftreten des Salzsäuregases ist wahrscheinlich so zu erklären, daß der Ammonkarnallit noch etwas Wasser enthielt, das dann mit dem Magnesiumchlorid unter Magnesiumoxyd- und Salzsäurebildung reagierte. Die Reaktion verlief also im wesentlichen nach der von E. Thilo und H. Schünemann (1) aufgefundenen Umsetzung des Py mit Magnesiumoxyd zu Kordierit und zeigt, daß die Bildung von Kordierit nicht nur an den natürlichen Pyrophyllit gebunden ist, sondern auch dann stattfindet, wenn Py in wasserdampfhaltiger Atmosphäre mit Magnesiumchlorid reagiert. Durch den Wasserdampf bildet sich aus dem Magnesiumchlorid Magnesiumoxyd, das unter gleichzeitiger Einwirkung des Magnesiumchlorids Kordierit entstehen läßt. Neuartig ist jedoch das Entstehen von Mullit, was nach den bei E. Thilo und H. Schünemann (1) eingehaltenen Bedingungen nicht beobachtet wurde. Für den zweiten Versuch wurde das Reaktionsgut besonders sorgfältig getrocknet. Die Einwagen waren 0,5536 g Py und 1,3802 g Ammonkarnallit, wiederum etwa einem molaren Verhältnis von 1 : 5 entsprechend. Die Reaktion fand bei 6-stündigem Erhitzen auf 800° statt, wobei keine Salzsäureentwicklung beobachtet wurde. Nach Ausweis der Röntgenaufnahme Sp. 5 liegt unveränderter Py vor; das wasserfreie Magnesiumchlorid übt also bei 800° auf den Py noch keine Wirkung aus. Bei einem weiteren Versuch wurden die im Molverhältnis 1 : 5 gemischten Ausgangsstoffe Py und Ammonkarnallit 6 Stunden auf 900° erhitzt. Nach der Röntgenaufnahme Sp. 6 besteht das Reaktionsprodukt überwiegend aus Mullit. Die sehr schwache Linie - 94,9 - kann nicht gedeutet werden. Eine Probe des Reaktionsproduktes wurde im Bombenrohr 3 Stunden auf 200° mit 1n-Salzsäure behandelt. Die Einwage für den Versuch war 0,0686 g; als Rückstand verblieben 0,0455 g. In Lösung gingen 0,0231 g = 33,5 %. Unter der Annahme, daß der gesamte Py zu Mullit und Siliziumdioxyd umgesetzt wurde und der Mullit vollständig in

Tabelle V

Linienlagen der Filme zur Reaktion $P\bar{y} + MgCl_2$

1 $P\bar{y}$	2 Kordierit	3 Mullit aus Sillimanit D.T.S.	4 $MgCl_2 + P\bar{y}$ (Zutritt v. H_2O) 5^h 800°	5 $MgCl_2 + P\bar{y}$ 6^h 800°	6 $MgCl_2 + P\bar{y}$ 6^h 900°	7 Präp. 6 mit lnHCl 200°beh.
ss 20.4		s 20.5		ss 20.6	ss 20.6	
ss 21.4				ss 21.5		
s 22.6				s 22.6		
st 23.7			ss 22.4	s 23.6		
ssd 24.9			ss 23.5			
ssd 25.7						
	st 26.9		s 26.8			
	s 29.5	s 29.8	ss 29.7		s 29.7	
s 31.6				ss 31.6		
st 32.5	st 32.9	st 32.6	st 32.9	s 32.5		ss 32.5
s 34.9		sst 33.1			sst32.9	
	st 35.7			s 35.0		s 35.0
sst 36.1			st 35.7			
				sst 36.1		s 36.1
	st 37.0	sss 37.7	s 36.9			
		ss 38.1			ss 38.2	
		ss 39.3			ss 39.4	
		ss 40.4				
		s 42.2	ss 42.0		s 42.0	
	st 42.6		ss 42.9			
sss 44.7		s 44.8	s 44.4		s 44.5	
ss 45.6						
ss 46.6						
		sd 47.0	ss 46.6		s 46.7	
ssd 48.8	st 48.8		s 48.7			
ssd 49.8		ss 49.2				
		ss 50.0			ss 49.8	
ss 52.1	s 51.1	st 52.0	s 51.7		s 51.8	
	s 52.7		ss 52.7			
s 53.9			ss 53.8	ss 53.7		
	st 54.7	s 54.4	ss 54.7		s 54.1	
s 55.5				ss 55.4		
	ss 58.2					
	ss 59.5					
ss 60.7						
	s 61.6	ss 61.6	s 61.9		ss 62.0	
s 62.4	s 62.1			s 62.4		
ss 63.5		s 63.5			ss 63.6	
	ss 64.6		s 64.6			
		sss 65.4				
		sss 66.6				
sss 68.2	ss 68.9	ss 68.9				
sss 69.0	st 69.6	sd 69.7	st 69.5		sd 69.6	
		ss 70.2	ss 70.5			
st 71.2	ss 71.6		ss 71.7	s 71.1		ss 71.2
	ss 72.4					
	s 73.7		ss 73.8			
ss 74.2	st 74.9	st 74.6	ss 74.8		s 74.3	s 74.3
		s 76.3	ss 76.6			
st 77.1				st 76.8		
s 79.0		st 79.0	st 78.8		st 78.8	
	s 80.2					
	st 81.2		st 80.9			
ss 82.6	st 82.9	ss 82.7	s 82.7	ss 82.3		
ss 83.6	s 83.9			ss 83.5		
		s 84.5	s 84.5		s 84.3	
		s 86.3				
st 87.1	s 87.2	ss 87.4	s 87.1	s 86.9	ss 87.2	
st 88.6		s 88.2	ss 88.1	s 88.6		
	st 90.7					
	st 91.7		ss 91.6			
st 93.1	st 93.9	ss 93.6	s 93.6	st 93.1	sd 93.3	
	st 94.9		s 94.9		ss 94.9	
ss 95.6		sss 95.6				
	s 96.4		ss 96.2			
	ss 97.4		ss 97.9			
s 98.2	s 98.6	st 98.8		ss 97.8	s 98.9	
ss 99.2	ss 99.8		ss 99.5			
s100,0		sss100.1		ss 99.8		
s101.3		ss101.1	ss100.9	ss101.2		
	ss101.3		ss101.2			
		ss103.1				
		ss104.2				

Lösung gegangen ist, ergibt sich ein Verlust von 34,0 %. Die Röntgenaufnahme des Rückstandes Sp. 7 läßt noch einige schwache $\overline{Py}$-Linien erkennen. Aus der Anwesenheit kleiner Mengen von $\overline{Py}$ erklärt sich auch der etwas zu geringe Verlust beim Lösungsversuch im Bombenrohr.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das wasserfreie Magnesiumchlorid bei Temperaturen bis 800° keine Wirkung auf den $\overline{Py}$ ausübt. Bei $T > 800°$ verursacht das als Schmelzmittel wirkende $MgCl_2$ eine Zerstörung des $\overline{Py}$-Gitters. Hierin zeigt das $MgCl_2$ ein dem $CoCl_2$ analoges Verhalten. Bei Gegenwart von nicht ausreichender Feuchtigkeit wird neben dem Mullit, dem durch die Feuchtigkeit gebildeten Magnesiumoxyd entsprechend, Kordierit gebildet. Das nach der Gleichung

$$3\ \overline{Py} \quad = \quad 3\ Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2 \ + \ 10\ SiO_2$$

bei 900° entstehende Siliziumdioxyd ist noch amorph und tritt somit röntgenographisch nicht in Erscheinung. In den Präparaten 1 und 3 konnte qualitativ ein geringer Chlorgehalt nachgewiesen werden in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von E. T h i l o (1), der früher die Reaktion des natürlichen Pyrophyllits mit $MgCl_2$ rein chemisch untersucht hatte.

E. Überblick und theoretische Überlegungen

Aus den bisher bekannt gewordenen Umwandlungs- und Reaktionsmöglichkeiten des Pyrophyllits ergibt sich, was an Hand der schematischen Zusammenstellung in Tab. VI erläutert ist, folgendes:

1. Bei Abwesenheit von Fremdsubstanzen verliert der Pyrophyllit beim Erhitzen auf 400° und höher zunächst das Konstitutionswasser. Bei diesem Vorgang bleibt die Struktur des Pyrophyllits erhalten, nur ist das Gitter des wasserfreien Pyrophyllits dem natürlichen Pyrophyllit gegenüber etwas aufgeweitet.

Die Reaktion folgt der Gleichung:

$$Al_2(Si_4O_{10})\ (OH)_2 \quad = \quad Al_2(Si_4O_{10})O \ + \ H_2O.$$

Der so entstandene wasserfreie Pyrophyllit ist bis 1150° beständig, wandelt sich aber von dieser Temperatur an nach

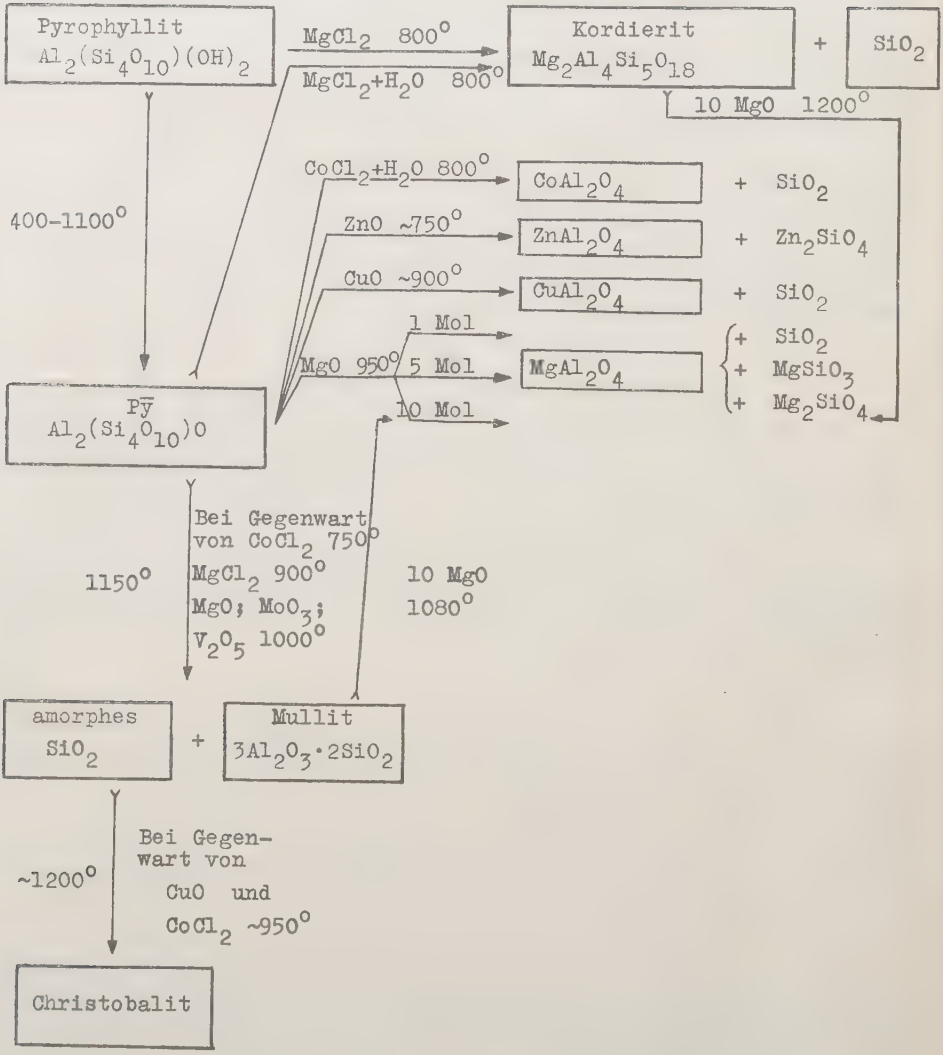
$$3\ Al_2(Si_4O_{10})O \quad = \quad 3\ Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2 \ + \ SiO_2$$

in Mullit und zunächst amorphe Kieselsäure um. Letztere geht von etwa 1200° mit merklicher Geschwindigkeit in Christobalit über.

2. Die gleichen Reaktionen laufen auch ab, wenn man vom wasserfreien Pyrophyllit bei Gegenwart von Fremdsubstanzen ausgeht, nur daß die Umwandlung in Mullit und Siliziumdioxyd je nach dem anwesenden Agens bei tieferen Temperaturen vor sich geht, was vor kurzem von C. W. P a r m e l e e und L. R. B a r r e t t (14) am Beispiel des Wolfram- und Vanadiumoxyds und in den oben beschriebenen Versuchen für $CoCl_2$, $MgCl_2$ und MgO gezeigt wurde. Es erscheint bemerkenswert, daß durch die genannten Zusätze die

Tabelle VI

Umwandlungen und Reaktionen
des Pyrophyllits und wasserfreien Pyrophyllits



Umwandlungstemperatur des wasserfreien Pyrophyllits in ein Temperaturgebiet verlegt wird, das mit dem übereinstimmt, bei dem auch (vgl. E. T h i l o u. G. R o g g e (9)) die Umwandlung des Talks $(Mg_3Si_4O_{10})(OH)_2$ in $MgSiO_3$ und SiO_2 vor sich geht. Und es dürfte wohl nicht fehlgegriffen sein, für dieses Verhalten der Silikate mit Schichtengittern einen ursächlichen Zusammenhang verantwortlich zu machen. Es ist, worauf in neuester Zeit besonders H. G. G r i m m (24) hinweist, als sicher anzunehmen, daß die Atome in den Si-O-Tetraederschichten der Schichtensilikate nach dem Schema Fig. 2 durch Atombindungen, also Elektronenpaare, zusammengehalten werden. Sowohl bei der Umwandlung des Talks in $MgSiO_3$ und SiO_2 als auch bei der Umwandlung des Pyrophyllits in Mullit und SiO_2 muß ein Zerfall der Si-O-Tetraederschicht in kleinere Bruchstücke eintreten. Damit dies aber geschehen kann, ist es notwendig, daß Ionen, also geladene Teilchen, vorhanden sind, denn das SiO_2 ist im Gegensatz zu CO_2 O C O in monomerer Form als nicht bestandfähig, da das Si im SiO_2 nur ein Elektronenquartett besitzt. Erst durch Polymerisation nach:

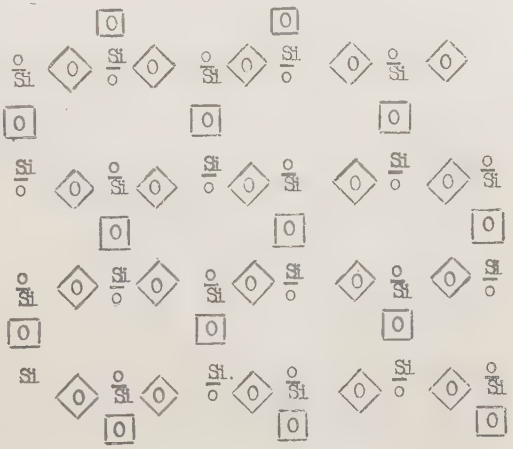
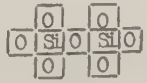


Fig. 2 Si-O-Tetraederschicht der Zusammensetzung (Si_2O_5n). Die Si- und O-Atome sind durch Elektronenpaare miteinander verbunden. (Die Elektronenpaare sind nach P. B a u m g a r t e n (23) durch Querstriche angedeutet.) Die jeweils vierten Elektronenpaare und die durch kleine Kreise angedeuteten vierten O-Atome sind oberhalb der Si-Atome gelagert zu denken und besorgen die Verbindung der Si-O-Schicht mit der Al-Schicht im Pyrophyllit.

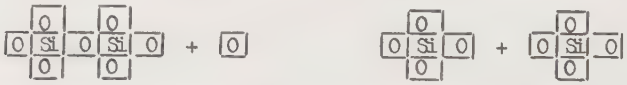
oder durch Anlagerung von negativen Fremdionen nach

geht es in stabile Gebilde über, bei denen es von einem Elektronenoktett umgeben ist. Soll also eine

 - Bindung

aufgesprengt werden, so kann das, wenn man von extremen Bedingungen

absieht, nur dadurch geschehen, daß sich freie Ionen mit voll ausgebildeter Elektronenkonfiguration nach

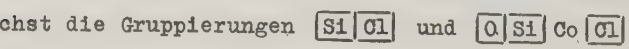


in die Si-O-Si-Bindung einschieben derart, daß nach der Reaktion jedes Si-Atom wieder ein Oktett von Elektronen besitzt. Da nun das schon bei gewöhnlicher Temperatur aus Ionen aufgebaute MgO sicherlich leichter ein Sauerstoffion abzugeben vermag als das bei gewöhnlicher Temperatur wahrscheinlich vollkommen durch Elektronenpaare zusammengehaltene Al_2O_3, wird es verständlich, daß der Zerfall der Si-O-Tetraederschicht im Talk bei tieferer Temperatur (900°) vor sich geht, als der Zerfall derselben Si-O-Tetraederschicht im wasserfreien Pyrophyllit (1150°). Findet aber die Pyrophyllitumwandlung bei Gegenwart von Fremdsubstanzen statt, so können diese die Zerfallstemperatur der Si-O-Tetraederschicht weitgehend herabdrücken, wenn es sich dabei um Stoffe handelt, die leicht Ionen abgeben. Dies dürfte für die bisher als "Katalysatoren" für den Pyrophyllitzerfall bekannt gewordenen Stoffe WO_3, V_2O_5, MgO zutreffen. Es ist in diesem Zusammenhang bemerkenswert, daß nach den Angaben von P a r m e l e e und B a r r e t t (14) das B_2O_3 und P_2O_5, in denen die O-Atome durch Atomverbindungen an die B- bzw. P-Atome gebunden sind, beim Pyrophyllitzerfall nicht oder kaum merklich als "Katalysatoren" wirksam sind.

Ganz ähnlich dürfte die Wirkung von "Katalysatoren" bei der Umwandlung von amorpher Kieselsäure in eine der kristallisierten Modifikationen zu verstehen sein.

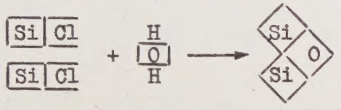
Auch die Wirkung der Alkalikarbonate oder des Kalziumoxyds beim Aufschluß der Silikate dürfte ebenfalls auf der Eigenschaft dieser Stoffe, aus Ionen aufgebaut zu sein, beruhen. Die geschilderte Wirkung der Ionenverbindungen beim Pyrophyllitzerfall dürfte auch der Grund dafür sein, daß D. S. B e l i a n k i n und V. P. I v a n o v a (16) beim Erhitzen von "Mg-haltigem" Montmorillonit auf 900° in angeblichem Widerspruch zu U. H o f m a n n , K. E n d e l l und D. W i l m (17) den Übergang des Montmorillonits in wasserfreien Pyrophyllit nicht beobachten konnten, denn, wie gezeigt, bewirkt das MgO bei dieser Temperatur schon den Zerfall des sonst bis 1150° beständigen wasserfreien Pyrophyllits.

Ausgehend von dem soeben vorgetragenen Aufspaltungsmechanismus der Si-O-Si-Bindungen durch Ionen und speziell Sauerstoffionen ergibt sich vielleicht auch eine - allerdings noch durch weitere Versuche zu stützende - Deutung für das Verhalten von wasserfreiem $CoCl_2$ (und $MgCl_2$) auf den wasserfreien Pyrophyllit. Auch diese Stoffe werden befähigt sein, bei höheren Temperaturen Ionen, nämlich Chlorionen abzugeben, so daß man sich den ersten Schritt der $MeCl_2$-Wirkung auf die Si-O-Si-Bindungen darin bestehend vorstellen kann, daß sich nach dem Schema



zunächst die Gruppierungen und ausbilden,

die dann unter Rückbildung von $CoCl_2$ neu verkettete Si-O-Si-Polymerisationsprodukte liefern. Sind gleichzeitig H_2O-Moleküle oder OH-Gruppen im Reaktionsgemisch vorhanden, so wird sich die wenig stabile Si-Cl-Gruppe nach



in eine neue Si-O-Si-Brücke und HCl umwandeln, während die Gruppierung O-Si-Co-Cl stabiler sein dürfte. Falls dies tatsächlich der Fall ist, ergibt sich eine Deutung für den oben geschilderten Befund, nach dem das Co : Cl Atomverhältnis in den Umsetzungsprodukten stets sehr nahe 1 : 1 ist und seine Bindung allem Anschein an gleichzeitiges Auftreten von HCl geknüpft ist.

3. In der Untersuchung von E. T h i l o und G. R o g g e (9) wurde gezeigt, daß bei der Umwandlung des Talks die Si-O-Tetraederschicht primär in kleine Bruchstücke zerfällt. Daß dasselbe auch für die Umwandlung des $P\bar{y}$ gilt, geht aus den Versuchen über die Einwirkung von Metalloxyden auf den $P\bar{y}$ hervor. Genau wie beim Talk bildete sich auch aus dem Pyrophyllit - noch bevor Mullit in den Reaktionsprodukten erkennbar wird - die entsprechenden Spinelle und je nach der Menge und Art des angewandten Oxydes freies SiO_2, Meta- oder Orthosilikat. Der Mullit, also das Al-Silikat, tritt unter sonst gleichen Bedingungen stets erst bei höheren Temperaturen auf. Hieraus ist mit Sicherheit zu schließen, daß das Pyrophyllitgitter primär in Al_2O_3 und SiO_2 zerfällt, wofür ja auch schon die von E. T h i l o und H. S c h ü n e m a n n (1) beschriebenen Löslichkeitsversuche mit auf seine Zersetzungstemperatur erhitzten $P\bar{y}$ sprachen, denn wäre der Übergang $P\bar{y} \longrightarrow$ Mullit durch eine relativ einfache Gitterumwandlung, wie sie z. B. nach G. R o g g e und E. T h i l o (9) beim Übergang Anthophyllit $\longrightarrow$ Enstatit oder nach E. T h i l o (25) beim Übergang Tremolit $\longrightarrow$ Diopsid vorliegt, bedingt, dann hätte man zu erwarten, daß als Primärprodukt der $P\bar{y}$-Umwandlung stets Mullit entsteht. Das ist aber nicht der Fall. Vielmehr ist bei der $P\bar{y}$-Umwandlung bei Gegenwart von Oxyden der entsprechende Spinell, also die Verbindung zwischen dem zugesetzten Oxyd und Al_2O_3, das erste erkennbare Produkt, das schon bei Temperaturen (750^0 - 900^0) auftritt, bei denen die Mullitbildung bei Gegenwart von Oxyden (bei 1000^0) noch nicht erfolgt. Außerdem kann auch der Mullit darum nicht das Primärprodukt der Umwandlung des $P\bar{y}$ bei Gegenwart von Oxyden sein, weil, wie in Teil A gezeigt wurde, der Mullit erst von 1080^0 ab mit MgO unter Bildung von Spinell und Olivin reagiert. Für den primären Zerfall des $P\bar{y}$ in amorphe Kieselsäure und Al_2O_3 sprechen weiter die sehr diffusen Röntgenaufnahmen der Präparate 1 und 2 (Tab. III, Sp. 4 u. 5), die die Reaktionsprodukte von $P\bar{y}$ + $CoCl_2$ bei niedriger Temperatur (750^0) und verhältnismäßig kurzer Glühdauer (10 Std.) darstellen. Bei diesen Präparaten ist offenbar gerade der Punkt erreicht, bei dem der $P\bar{y}$ weitgehend zerfallen ist, während der Mullit erst in ganz geringfügigem Ausmaß gebildet wurde.

4. Ob die Umwandlung von Pyrophyllit mit $MgCl_2$ oder von $\underline{Py}$ mit $MgCl_2$ bei Gegenwart von Feuchtigkeit in Kordierit bei 800° durch eine relativ einfache Gitterumwandlung im Sinne der Umwandlung Anthophyllit ⟶ Enstatit oder auch über primär entstehende kleine Gitterbruchstücke erfolgt, läßt sich bisher nicht sagen. Weitere Versuche müssen darüber Auskunft geben.

Herrn Professor Dr. Erich T h i l o , von dem ich die Anregung zu vorliegender Arbeit erhielt, möchte ich für die vielseitige Förderung und Unterstützung bei derselben meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Schrifttumsverzeichnis

(1)	E. Thilo u. H. Schünemann	Z. anorg. Ch. 230 1937 321
(2)	E. Thilo	Z. anorg. Ch. 212 1933 369
(3)	W. Jander u. J. Wuhrer	Z. anorg. Ch. 226 1936 225
(4)	E. Thilo	B. 70 2373 1937
(5)	H. Hauptmann u. J. Novak	Z. Phys. Ch.(B) 15 1932 370
(6)	C. F. Fenner	Z. anorg. Ch. 85 1914 147
(7)	J. A. Hedvall u. P. Sjöman	Z. electr. Ch. 35 1931 130
(8)	H. Achenbach	Chemie u. Erde VI 1931 307
(9)	E. Thilo u. G. Rogge	B. 72 341 1939
(10)	J. W. Greig	J.Am.ceram.Soc. 8 1928 465
(11)	C. Booth u. W. J. Rees	Carnegie Scholarship Mem. 26 1937 57 C. 38 I 3514
(12)	S. Kondo, T. Yamauchi und Y. Konoshi	J.Soc.Chem.Ind. Japan (Suppl.) 40 235 B 1937. C 1938 I 4221
(13)	E. Dittler u. A. Köhler	Zbl. Mineral., Geol. Abt. A 1938 149
(14)	C. W. Parmelee u. L. R. Barrett	J.Am.ceram.Soc. 21 1938 388
(15)	E. Thilo	Z. anorg. Ch. 225 1935 49
(16)	D. S. Beliankin und V. P. Ivanova	G. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS (N.S.) 18 1938 279
(17)	U. Hofmann, K. Endell u. D. Wilm	Z. angew. Ch. 47 1934 539
(18)	T. Nakai u. Y. Fukami	J.Soc.Chem.Ind. Japan (Suppl.) 39 228 B. 1936 C. 1936 II 4102/3
(19)	W. Jander u. H. Pfister	Z. anorg. Ch. 239 1938 108
(20)	R. Fricke u. J. Lüke	Z. Elektroch. 41 1938 174
(21)	R. Fricke	Z. angew. Ch. 1938 863
(22)	W. Büssem u. F. Köberich	Z. phys. Ch.(B) 17 1932 310
(23)	P. Baumgarten	Ber. 70 2500 1937 und B. 71 2600 1938
(24)	H. G. Grimm	Naturw. 1 1939
(25)	E. Thilo	Z. f. Kristallographie (im Druck)

Lebenslauf

Am 17. Juli 1912 wurde ich, Ulrich S c h w a r z, als Sohn des Lehrers Otto Schwarz und seiner Ehefrau Meta, geb. Albrecht, zu Berlin geboren. Nach Besuch der Volksschule in Berlin-Waidmannslust und der Oberrealschule in Berlin-Reinickendorf bestand ich Ostern 1932 meine Abiturientenprüfung. Von 1932 bis 1934 studierte ich in Göttingen und anschliessend in Greifswald Chemie, wo ich im Anfang des Wintersemesters 1936 mein Verbandshauptexamen ablegte. Nach einer halbjährigen Tätigkeit als Werkstudent bei der Firma Osram in Berlin setzte ich am I. Chemischen Institut der Universität Berlin mein Chemiestudium fort und arbeitete seitdem an meiner Doktorarbeit.

Herstellung: V D I - Verlag G.m.b.H., Berlin NW 7